



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS

DEPARTAMENTO DE PETROLOGÍA Y GEOQUÍMICA

# **ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE NUCLEACIÓN Y CRISTALIZACIÓN EN VIDRIOS OBTENIDOS A PARTIR DE ROCAS BASÁLTICAS CANARIAS**

*Memoria presentada por*

**IÑIGO DE VICENTE MINGARRO**

*para la obtención del grado de*

*Doctor en Geología*

Director: Dr. Jesús María Rincón López

Tutor: Dra. Soledad Fernández Santín

VºBº Fdo. el Director de Tesis

VºBº Fdo. el Tutor y Ponente

INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO  
Unidad de Métodos Físico - Químicos

R.T. 2.016

MADRID, 1992



---

## **AGRADECIMIENTOS**

---

Desde que finalicé los estudios de Licenciatura, siempre deseé tener la oportunidad de poder realizar la Tesis Doctoral. Si ésta es hoy una realidad, se debe, en gran manera, a las muchas personas que con su apoyo, interés, amistad y confianza han compartido conmigo estos, a veces, largos años de trabajo.

Deseo expresar a todos ellos, mi gratitud por su labor anónima que sólo yo conozco y, quiero dejar constancia de ello, aunque sea desde estas líneas, para muchos rutinarias y sin sentido:

A mi director de tesis Dr. Jesús María Rincón López, por proponerme trabajar en un tema tan interesante como es la investigación de nuevos materiales vitrocerámicos a partir de materias primas naturales. Mi más sincera gratitud por su confianza en mi y por las horas que ha dedicado al esfuerzo añadido de mi necesario reciclaje al campo de la Ciencia de Materiales, lo que me ha permitido establecer conexiones entre dos ciencias aparentemente tan distintas y, sin embargo, tan dependientes la una de la otra. Asimismo, por su continúa asistencia científica y humana, por el tiempo dedicado a la discusión y resolución de los muchos problemas planteados a lo largo del trabajo y por las horas empleadas en las interminables correcciones de borradores para conseguir un texto coherente y accesible.

Al Prof. Dr. Salvador de Aza Pendás, ex - director del Instituto de Cerámica y Vidrio y actual vicepresidente del C.S.I.C. y, al Prof. Dr. Pedro Durán, nuevo director del Instituto, por haberme dado la oportunidad de llevar a cabo el presente trabajo en dicho centro y, porque desde el inicio del mismo me han ofrecido su ayuda y apoyo en mi formación dentro del área de la Ciencia de Materiales.

Con un recuerdo especial, quiero agradecer al Dr. Alfredo Hernández - Pacheco, catedrático de Geoquímica de la U.C.M. y a la Dra. Soledad Fernández Santín, profesora titular del Dpto. de Petrología y Geoquímica de la U.C.M., el "empujón" que me dieron para aceptar el ofrecimiento de realizar este trabajo. También, por su constante ánimo y apoyo posterior, por su aportación de conocimientos e ideas que me han facilitado el estudio e interpretación geoquímicas de los resultados. Además, quiero agradecer a la Dra. Soledad Fernández Santín, su labor de tutora y ponente de este trabajo; por sus consejos y orientaciones así como por la ayuda recibida en los trámites burocráticos de presentación.

A los Dres. C. de la Fuente, S. Martínez Manent, del Dpto. de Mineralogía y Cristalografía de la Universidad de Barcelona; al Dr. I. Queralt del Instituto Jaime Almera del C.S.I.C. y, al Dr. Pérez Arencibia, de la Universidad de La Laguna, por facilitarme parte de las materias primas que han servido de base a este estudio.

A los Dres. C. Barba, director del Servicio de Microscopía Electrónica de la U.C.M. y, a los Dres. J. Carda, T. Montán y M. Sales, del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Valencia, por las facilidades prestadas y sus valiosas aportaciones, en la realización del estudio microestructural por microscopia electrónica de transmisión.

A los Dres. P.J. Bowles, R.D. Rawlings y P.S. Rogers, que durante mi estancia en el Dept. of Materials Sciences del Imperial College de Londres, me asesoraron en el estudio de propiedades mecánicas de materiales vitrocerámicos; así como por su colaboración y ayuda en la determinación de medidas de la viscosidad por el método DRAG FORCE. A todo el personal del laboratorio y, en especial, al grupo de becarios extranjeros de dicho departamento por su acogida y apoyo constante.

Al Dr. Carlos González - Oliver, del Centro Atómico de Bariloche (Argentina), por sus aportaciones y consideraciones a este trabajo, que nos han animado a establecer un nuevo camino de investigación conjunta.

Quiero expresar mi gratitud, a todo el personal científico, técnico, auxiliar, administrativo y laboral del Instituto de Cerámica y Vidrio. Gracias por vuestra compañía, orientaciones, consejos y, sobre todo por vuestra ayuda en realización de este trabajo:

Al Dr. Pío Callejas, por su inestimable acogida humana en los primeros momentos de mi incorporación al Instituto; por su constante colaboración y ayuda científica durante estos años y por tantos otros buenos momentos. A los Dres. J.R. Jurado y C. Pascual, así como a Jesús Palma, por su colaboración y enseñanzas en el estudio de las propiedades eléctricas. A D. José López Avilés, por los esmerados trabajos de delineación.

De forma especial, quiero acordarme de todo el colectivo de Becarios. A todos vosotros os quiero agradecer vuestra amistad, vuestro ánimo y toda la ayuda técnica que, en muchos momentos, me habeis dispensado.

También, quiero agradecer a todos los miembros del Dpto. de Petrología y Geoquímica de la U.C.M., su interés y compañerismo demostrado a lo largo de estos años. A las Dras. María José Huertas y Cecilia Pérez Soba; a Tina Ahijado, a Luis Barbero, a José María Caballero y, a tantos otros que, en algún momento, han contribuido a la realización de este trabajo.

Y, finalmente, quiero agradecer con especial cariño a mi familia, la esperanza que siempre han mostrado en que ésto saldría adelante.

Muchas gracias a todos.

Madrid, 1 de mayo, de 1992.

***Esta Memoria, se ha realizado con la ayuda de una beca del Ministerio de Educación y Ciencia, dentro del Programa Nacional de Nuevos Materiales.***

---

# ÍNDICE

---

<b>RESUMEN</b>	<b>VII</b>
<b>OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO</b>	<b>VIII</b>
<b>I.- INTRODUCCIÓN</b>	<b>9</b>
<b><u>I.1.- NUCLEACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE VIDRIOS</u></b>	<b>9</b>
<b>I.1.1.- NUCLEACIÓN</b>	<b>10</b>
<b>I.1.1.1.- Nucleación Homogénea</b>	<b>12</b>
<b>I.1.1.1 a).- Efectos de la Nucleación de Estado</b> <b>estacionario y Nucleación Transitoria en</b> <b>la Nucleación Homogénea</b>	<b>15</b>
<b>I.1.1.2.- Nucleación Heterogénea</b>	<b>16</b>
<b>I.1.1.2. a).- Nucleación Transitoria</b>	<b>18</b>
<b>I.1.1.2. b).- Agentes Nucleantes</b>	<b>19</b>
<b>I.1.2.- CRISTALIZACIÓN</b>	<b>20</b>
<b><u>I.2.- MATERIALES VITROCERÁMICOS:</u></b>	
<b><u>EL PROCESO VITROCERÁMICO</u></b>	<b>24</b>
<b>I.2.1.- MATERIALES VITROCERÁMICOS A PARTIR DE MATERIAS</b> <b>PRIMAS PURAS</b>	<b>26</b>
<b>I.2.2.- MATERIALES VITROCERÁMICOS A PARTIR DE MATERIAS</b> <b>PRIMAS NATURALES</b>	<b>29</b>
<b>I.2.2.1.- Antecedentes</b>	<b>29</b>
<b>I.2.2.2.- Vitrocerámicos Obtenidos a partir de</b> <b>Rocas Basálticas: Composición, Propiedades</b> <b>y Aplicaciones</b>	<b>31</b>



<b>II.- MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>35</b>
<b><u>II.1.- SELECCIÓN DE MATERIAS PRIMAS</u></b>	<b>35</b>
<b><u>II.2.- OBTENCIÓN DE LOS VIDRIOS ORIGINALES</u></b>	<b>36</b>
<b><u>II.3.- MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS, DE LOS VIDRIOS ORIGINALES Y DE LOS MATERIALES VITROCERÁMICOS OBTENIDOS</u></b>	<b>38</b>
<b>II.3.1.- ANÁLISIS QUÍMICO Y CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA</b>	<b>38</b>
<b>II.3.2.- MÉTODOS TÉRMICOS</b>	<b>39</b>
<b>II.3.2.1.- Determinación de la Variación de la Viscosidad</b>	<b>39</b>
<b>II.3.2.2.- Análisis Térmico Diferencial, (ATD)</b>	<b>40</b>
<b>II.3.2.3.- Dilatometría</b>	<b>44</b>
<b>II.3.3.- ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL Y MICROANALÍTICO</b>	<b>44</b>
<b><u>II.4.- PROPIEDADES MECÁNICAS Y MEDIDAS ELÉCTRICAS</u></b>	<b>47</b>
<b>II.4.1.- RESISTENCIA AL DESGASTE POR ABRASIÓN</b>	<b>47</b>
<b>II.4.2.- DETERMINACIÓN DE LA MICRODUREZA, <math>H_v</math>, Y DEL FACTOR DE INTENSIDAD DE TENSIONES, <math>K_{Ic}</math></b>	<b>48</b>
<b>II.4.4.- MEDIDAS ELÉCTRICAS: CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA</b>	<b>49</b>
<b>III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>51</b>
<b><u>III.1.- CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS</u></b>	<b>51</b>
<b>III.1.1.- PETROGRAFÍA Y ESTUDIO GEOQUÍMICO DE LAS MUESTRAS</b>	<b>51</b>
<b>III.1.1.1.- Índice de Oxidación</b>	<b>71</b>
<b>III.1.1.2.- Pérdida de álcalis y volátiles</b>	<b>74</b>
<b>III.1.2.- BONDAD DE LAS ROCAS Y VIDRIOS ORIGINALES PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES VITROCERÁMICOS</b>	<b>75</b>

<b><u>III.2.- CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y MICROESTRUCTURAL</u></b>	
<b><u>DE LOS VIDRIOS ORIGINALES</u></b>	<b>83</b>
<b><u>III.3.- MATERIALES VITROCERÁMICOS</u></b>	<b>101</b>
<b>III.3.1.- PROCESO PETRÚRGICO</b>	<b>101</b>
III.3.1.1.- Ensayos de Enfriamientos bruscos ("quenching") a las temperaturas elegidas (picos exotérmicos ATD)	102
III.3.1.2.- Ensayos de Enfriamientos lentos, "vía petrúrgica", en el intervalo Temperatura de Fusión ( $T_f$ ) - 800°C	150
<b>III.3.2.- PROCESO VITROCERÁMICO</b>	<b>170</b>
III.3.2.1.- Curvas TTT, Transformación-Temperatura-Tiempo	170
III.3.2.2.- Cinética de la Nucleación y Crecimiento Cristalino	192
III.3.2.3.- Caracterización Microestructural y Microanalítica por METB/EDX (STEM/EDX)	194
<b><u>III.4.- PROPIEDADES MECÁNICAS</u></b>	<b>208</b>
<b><u>III.5.- MEDIDAS ELÉCTRICAS: CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.</u></b>	
<b><u>MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA</u></b>	<b>214</b>
<b>III.5.1.- PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS</b>	<b>217</b>
<b>IV.- CONCLUSIONES</b>	<b>229</b>
<b><i>BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA</i></b>	<b>235</b>



---

## **RESUMEN**

---

La producción de materiales vitrocerámicos a partir de la fusión y recristalización controlada de rocas de tipo basáltico, ha sido investigada en años pasados, llegándose incluso a la fabricación y comercialización de productos con altas resistencias al desgaste por abrasión. Debido a sus propiedades, se han propuesto este tipo de vidrios y materiales vitrocerámicos, también, como matrices adecuadas para el aislamiento medioambiental de residuos radiactivos. Han sido los países del Este europeo, los pioneros en la investigación y producción de este tipo de materiales.

En los últimos años, se han realizado en nuestro país trabajos de investigación sobre la utilización de materias primas naturales, fundamentalmente de tipo basáltico, en la producción vitrocerámica, debido al gran interés industrial que tienen estos materiales. Dichos trabajos se han centrado, principalmente, en la caracterización y clasificación de rocas basálticas por sus buenas aptitudes vitrocerámicas; en la obtención de cerámicas convencionales sustitutas de acillas o materiales afines y sobre su uso para la formulación de fritas y esmaltes cerámicos.

Pero no existía, hasta la fecha, ningún estudio sistemático que abarcara conjuntamente aspectos físico - químicos, microestructurales y tecnológicos de materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de rocas basálticas españolas.

Por tanto, se ha llevado a cabo un estudio completo que incluye los criterios de selección de las materias primas, (rocas basálticas canarias), la caracterización física y microestructural de los vidrios originales obtenidos tanto en condiciones oxidantes como reductoras y, por primera vez, un completo y sistemático estudio cinético y microestructural de los procesos de desvitrificación en estos vidrios, cuando son sometidos a tratamientos térmicos en condiciones atmosféricas.

Por último, este amplio trabajo de Tesis, se ha completado con la determinación de propiedades físicas y tecnológicas en aquellos materiales considerados idóneos, ya que este aspecto es algo imprescindible en la Ciencia y Tecnología de Materiales.

Los resultados conseguidos, demuestran que pueden obtenerse materiales vitrocerámicos a partir de rocas basálticas canarias similares o, incluso, con mejores propiedades físicas y tecnológicas que los existentes en el mercado.

---

## **OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO**

---

Los materiales vitrocerámicos a partir de rocas basálticas presentan unas buenas propiedades tecnológicas que los hacen aptos para el uso en diversas aplicaciones industriales. Por otro lado, son los países del Este Europeo los que mayor tradición y desarrollo tecnológico tienen en este campo.

Lo que en este trabajo se pretende, es llegar a un mejor conocimiento y control de los mecanismos de nucleación y cristalización de fundidos a partir de rocas basálticas, de origen español, en atmósferas oxidante y reductora en ausencia de presión.

El estudio y control de la microestructura desarrollada en dichos fundidos, después de los tratamientos térmicos aplicados, estableciendo las diferencias entre los vitrocerámicos obtenidos por "vía petrúrgica" y los obtenidos por "vía vitrocerámica" y, de las propiedades tecnológicas que presentan son los principales objetivos que se plantean.

Todo ello, encaminado hacia un objetivo mucho más ambicioso como es el poder establecer los primeros pasos para una posible fabricación a escala industrial de este tipo de materiales en nuestro país, a partir de rocas basálticas españolas y, que hagan que España no sea tan dependiente del extranjero en este campo.

## I.- INTRODUCCIÓN

---

### I.1.- NUCLEACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE VIDRIOS

La nucleación y cristalización pueden definirse como los procesos térmicos y cinéticos en virtud de los cuales, a partir de una fase estructuralmente desordenada, se forma una fase sólida estable con una ordenación geométrica regular.

Este proceso de ordenación, es consecuencia de una disminución de la energía libre del sistema cuando un fundido es enfriado por debajo de su temperatura de líquidus ( $T_L$ ).

Como los vidrios o sustancias vítreas se encuentran "congelados" en estado de subenfriamiento con un contenido energético mayor que el equilibrio termodinámico (*FERNÁNDEZ NAVARRO, 1991*), pueden evolucionar en condiciones favorables para formar especies cristalinas estables. Este fenómeno se conoce desde hace tiempo con el nombre de *DESVITRIFICACIÓN*, ya que constituye un fenómeno que se opone a la propia naturaleza del vidrio.

Las bases científicas sobre la cristalización de líquidos subenfriados fueron establecidas por *TAMMAN et al en 1926*, cuyas investigaciones pusieron de manifiesto la existencia de los dos mecanismos principales que determinan el proceso de desvitrificación: *NUCLEACIÓN* o formación de gérmenes cristalinos y *CRISTALIZACIÓN* o desarrollo de los cristales.

Pero es en las décadas entre 1960 y 1980 cuando las teorías generales sobre nucleación y cristalización en vidrios quedaron establecidas, debido a la importancia que adquiere el control del proceso de desvitrificación en la producción de materiales vitrocerámicos o vitrocristalinos (*STOOKEY, 1958; Mc MILLAN, 1982*). De esta forma, lo que en un principio eran procesos no deseables en la obtención de vidrios, ya que daban lugar a defectos, se ha transformado en un mecanismo indispensable para obtener materiales cerámicos con propiedades tecnológicas útiles. Aunque las principales bases teóricas de estos mecanismos están bien conocidas y aceptadas, permanecen aún algunas controversias sobre lo que ocurre en las primeras y/o posteriores etapas de la nucleación y cristalización.

### I.1.1.- NUCLEACIÓN

La nucleación de fases cristalinas en vidrios, tiene lugar siguiendo dos mecanismos diferentes:

- *Nucleación homogénea*, cuando los núcleos se originan a partir de los propios constituyentes del fundido, teniendo generalmente la misma composición química de la fase cristalina precipitada y,
- *Nucleación heterogénea*, cuando los cristales se nuclean a partir de partículas de composición diferente a la del fundido tales como impurezas y burbujas, o sobre interfases correspondientes a las superficies que limitan el fundido: fundido - aire, fundido - paredes del crisol, etc...

Entre los trabajos que establecen las bases de estos procesos cabrían señalar los de TAMMAN *et al*, 1926; THAKUR, 1963; UHLMAN y CHALMERS, 1965; HAMMEL, 1967 y más recientemente los debidos a JAMES, 1982

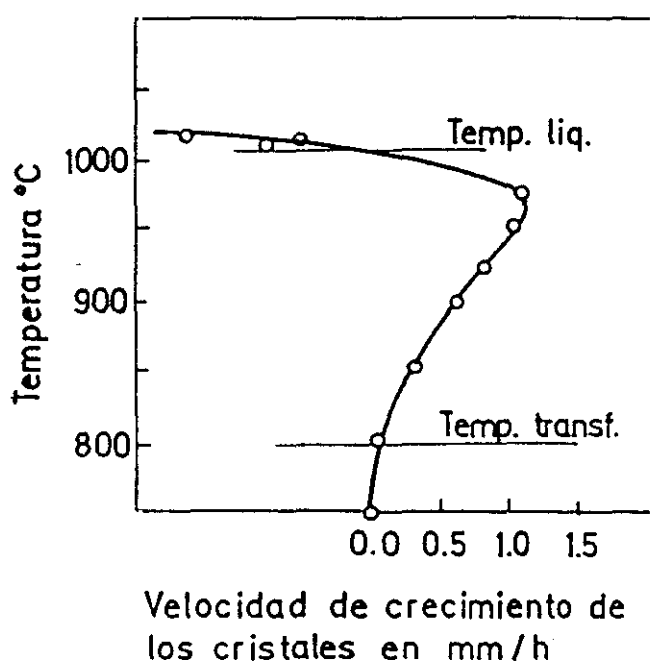


Fig. 1.- Curva general de variación de la velocidad de crecimiento de cristales en un vidrio en función de la temperatura en el intervalo entre la temperatura de transformación vítrea, ( $T_g$ ) y la temperatura de liquidus, ( $T_l$ ).

La velocidad de desvitrificación o de cristalización, depende del grado de subenfriamiento del vidrio, de tal manera que, ésta pasa por un máximo cuando se rebaja la temperatura, (Fig. 1). En el punto en que la velocidad de nucleación es máxima se cumple, de forma simplificada:

$$U = \frac{K}{\eta} \cdot (T_L - T) \quad [1]$$

donde  $U$  = velocidad de cristalización,  $K$  = cte. de cristalización,  $\eta$  = viscosidad,  $T_L$  = temperatura de líquidos y  $(T_L - T)$  = grado de subenfriamiento.

La representación de la formación / no formación de fases cristalinas o núcleos en la matriz cristalina en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento, da lugar a las denominadas curvas TTT (Transformación-Temperatura-Tiempo), las cuales permiten visualizar fácilmente los intervalos de nucleación y crecimiento cristalino, (Fig. 2), (LEWIS et al, 1979).

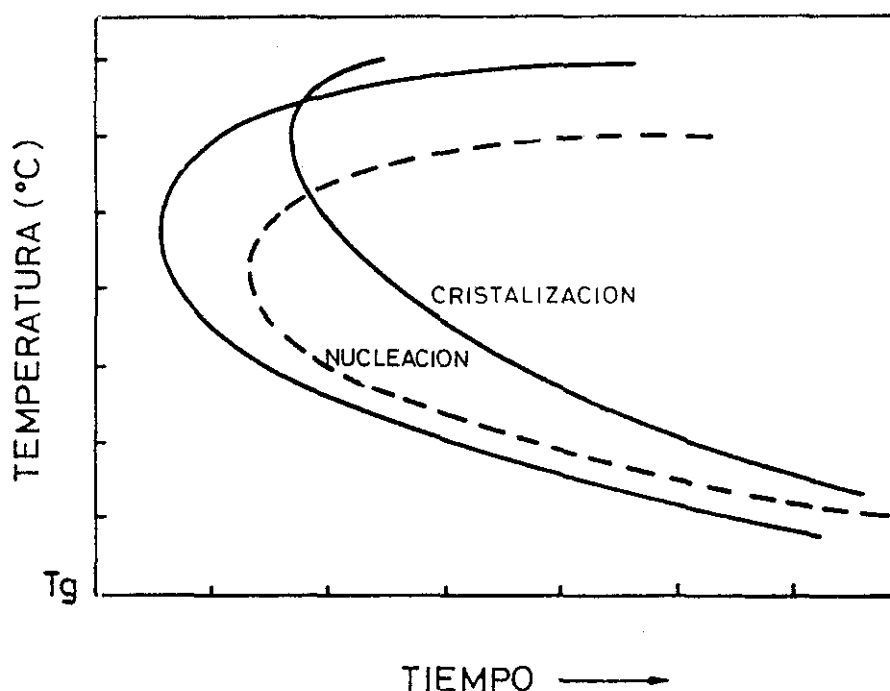


Fig. 2.- Curvas Transformación - Temperatura - Tiempo, (TTT), para la nucleación y cristalización en vidrios.

La velocidad de nucleación suele determinarse midiendo la variación del tamaño de los núcleos en función del tiempo de tratamiento térmico para cada temperatura o representando la variación del número de núcleos con el tiempo,  $(N/t)$ , el cual es igual al número de núcleos por unidad de volumen multiplicado por el volumen considerado de acuerdo con la expresión de TAMMAN:

$$\frac{N}{t} = Nv \cdot V \quad [2]$$



### I.1.1.1.- Nucleación Homogénea

La nucleación homogénea, (n.h.), se produce a partir del propio vidrio, sin la influencia de agentes externos. Este tipo de nucleación, es muy difícil de conseguir, aunque puede darse en vidrios con altos contenidos en  $\text{Li}^+$ . El  $\text{Li}^+$  favorece la desvitrificación debido a su alta intensidad de campo (Mc MILLAN, 1982). De acuerdo con ROY, 1960, la n.h. puede favorecerse por la segregación de una segunda fase líquida. Incluso en estudios realizados en este campo, se piensa que la inmiscibilidad líquido - líquido, pudiera ser la responsable de la n.h., (RINCÓN et al, 1982). Sin embargo, se ha observado en muchos vidrios, que no siempre la separación de fases líquidas llega a desarrollar una nucleación homogénea. De hecho, la segregación de fases líquidas podría favorecer un reparto más homogéneo de los núcleos en las numerosas interfases gota - matriz que se crean con este proceso.

La velocidad de nucleación,  $I$ , depende: de la probabilidad de formación de agrupamientos para crear núcleos críticos; de la energía libre del sistema y de la variación de la energía de activación, (RINCÓN, 1992; CALLEJAS, 1988), de acuerdo con la siguiente ecuación general:

$$I = A \exp \left( \frac{-\Delta G_{\text{máx}} + \Delta E_p}{kT} \right) \quad [3]$$

donde  $A$  puede expresarse como, (JAMES, 1982):

$$A = 2 n_v V^{\frac{1}{3}} \left( \frac{kT}{h} \right) \left( \frac{\sigma}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \sim n_v \left( \frac{kT}{h} \right) \quad [4]$$

donde  $n_v$  = número de átomos o fórmula unidad de los componentes de la fase cristalizada por unidad de volumen de líquido;  $V$  = volumen por fórmula unidad;  $\sigma$  = energía libre interfacial por unidad de área entre cristal y líquido;  $h$  = cte. de Planck's y  $k$  = cte. de Boltzman.

$\Delta G_{\text{máx}}$ , es la variación de la energía libre cuando se forma un núcleo, es decir, cuando empieza a cristalizar una fase. La  $\Delta G_{\text{máx}}$  viene determinada por dos términos, uno negativo que corresponde a la energía de cristalización liberada por unidad de volumen al producirse la cristalización y, otro de signo contrario que expresa el trabajo necesario para la creación de una nueva superficie. Suponiendo que los núcleos formados sean esféricos, (FERNÁNDEZ NAVARRO, 1968), y de radio  $r$ , la variación de  $\Delta G$  vendrá dada por:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad [5]$$

donde  $\Delta G_v$  = energía libre de la fase líquida (vítreas);  $\sigma$  = tensión superficial en la interfase cristal - fundido y  $r$  = radio de los núcleos.

Dependiendo de que en la expresión anterior predomine el valor del primero o segundo de los términos, la nucleación estará favorecida o impedida respectivamente.

Derivando la ecuación [5] respecto al radio e igualando a cero se obtiene el valor del radio crítico:

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad [6]$$

Cuando se produce un agrupamiento al azar, suficientemente importante que permita la formación de gérmenes estables cuyo  $r \geq r_c$  se hablará de "núcleos de cristalización". Si por el contrario,  $r \leq r_c$  los gérmenes formados se denominarán "embriones".

Si se sustituye el valor de  $r_c$  según [6] en la ecuación de la energía libre, se obtiene la variación máxima de energía libre:

$$\Delta G_{m\acute{a}x} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{16\pi\sigma^3 T_L^2}{3\Delta H f^2 (T_L - T)^2} \quad [7]$$

siendo  $\Delta G_v$  la variación de la energía libre por unidad de volumen:  $\Delta G_v = \Delta G / V_m$ , donde  $\Delta G$  expresa la variación de la energía libre de la transformación líquido - cristal (por mol) y  $V_m$  es el volumen molar de la fase cristalina.

Para núcleos no esféricos la ecuación de  $\Delta G_{m\acute{a}x}$  se expresa como:

$$\Delta G_{m\acute{a}x} = \frac{K_s \sigma^3}{\Delta G_v^2} \quad [8]$$

donde  $K_s$  es una cte. relacionada con la forma del núcleo y  $\sigma$  es el valor medio de la energía interfacial, ( ROWLAND *et al*, 1979 a) y b) ).

En general, la forma de los núcleos críticos es diferente para las distintas fases cristalinas que se pueden formar e incluso para una fase cristalina dada. Asimismo, la forma de estos núcleos, depende de la composición del líquido residual. De esto, se deduce la gran importancia que tiene el estudio de la morfología cristalina durante las primeras etapas de la cristalización.

En la *Fig. 3*, se representa la variación de  $\Delta G$  respecto al radio de los núcleos, así como los valores críticos de estos parámetros ( $\Delta G_{m\acute{a}x}$  y  $r_c$ ), siendo  $\Delta G_{m\acute{a}x}$  la energía libre necesaria para superar la barrera de la nucleación.

Cuando el valor de  $\Delta G_{m\acute{a}x}$  es comparable a la variación de la energía de activación ( $\Delta E_D$ ), la velocidad de nucleación es máxima, (*Fig. 4*).

Como la  $\Delta G_{m\acute{a}x}$  es proporcional a  $\sigma^3$  (ecuación [8]), cuando los valores de la energía libre superficial son mínimos, en la interfase cristal - fundido se desarrollarán fases con estructuras cristalinas similares a la matriz vítrea, es decir, fases cristalinas de alta temperatura, las cuales son inestables a bajas temperaturas, (*FILIPOVICH, 1964*).

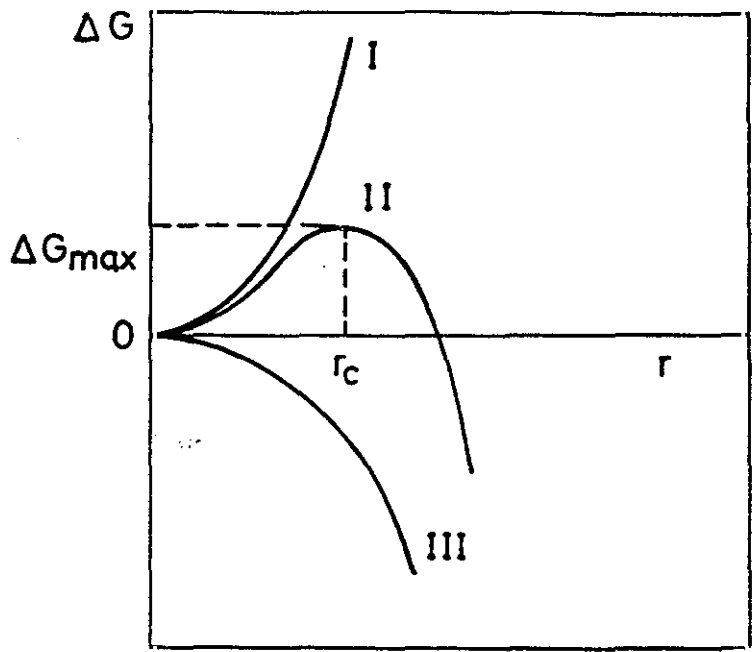


Fig. 3.- Variación de la energía de superficie, (I), energía de nucleación, (II) y la energía de cristalización, (III), frente al radio de los núcleos.

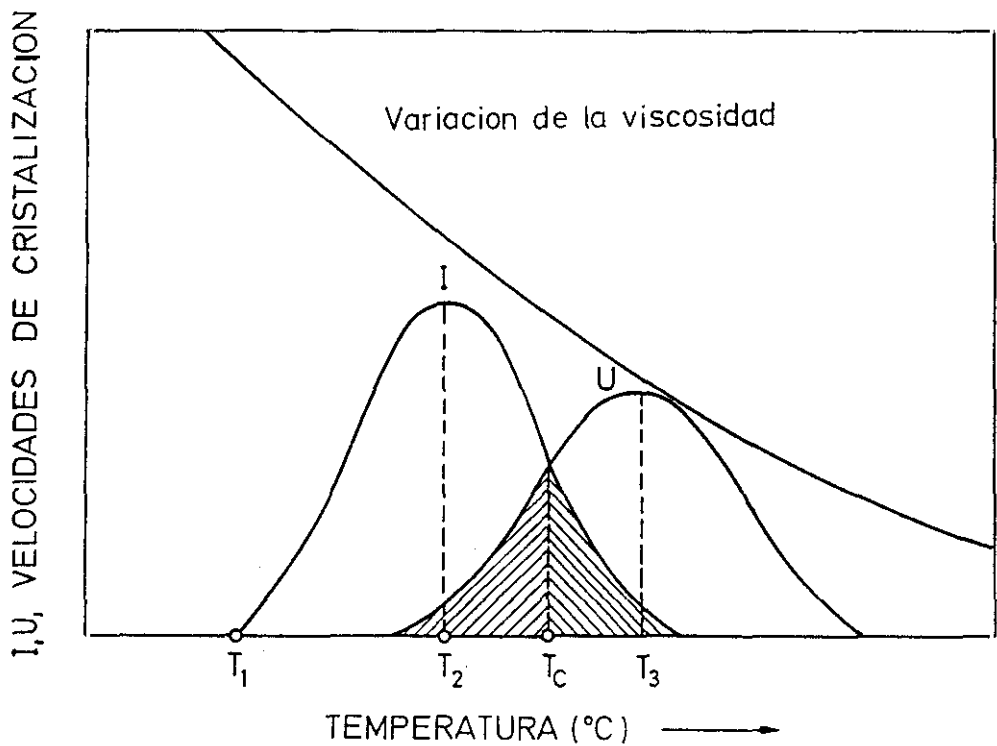


Fig. 4.-Velocidades de Nucleación, (I), y Cristalización, (U), en vidrios frente a la temperatura, donde  $(T_3 - T_2)$  es el intervalo de temperatura de cristalización y  $T_c$  = temperatura máxima de cristalización.

Las principales dificultades en calcular la velocidad de nucleación, está en la evaluación del parámetro  $\sigma$ . Entre los trabajos que estudian este problema caben citarse los de SKAPSI, 1956; MATUSITA et al, 1973; ROWLAND et al, 1979 a) y b) y UHLMAN, 1980.

El término  $\Delta E_p$  de la ecuación [3], es la energía de activación, la cual puede expresarse en términos de un coeficiente de difusión efectivo "D" cuyo valor es, (RINCÓN, 1992):

$$D = \frac{kT \lambda^2}{h} e^{\left(\frac{-\Delta E_p}{kT}\right)} \quad [9]$$

y que puede relacionarse también con la viscosidad tomando como referencia la relación de STOKES-EINSTEIN, donde:

$$D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta} \quad [10]$$

Sustituyendo este valor de D en la ecuación [3] se obtiene que:

$$I = \frac{n_v kT}{3\pi\lambda^3\eta} e^{\left(\frac{-\Delta E_p}{kT}\right)} \quad [11]$$

#### 1.1.1.1 a).- Efectos de la Nucleación de Estado estacionario y Nucleación Transitoria en la Nucleación Homogénea.

La velocidad de nucleación de estado estacionario en un líquido subenfriado, sólo se alcanza después de un cierto periodo de tiempo. Sin embargo, para cortos periodos de tiempo existe lo que se da en llamar velocidad de nucleación transitoria o inicial,  $I'$ , cuyo valor es:

$$I' = I \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad [12]$$

donde  $\tau$  = tiempo de inducción e  $I$  = velocidad de nucleación uniforme, (ecuación de ZELDOVICH-FRENKEL). Otra expresión para la nucleación transitoria es la formulada por KASHCHIEV, 1969:

$$I' = I \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \tau}{t}\right) \right) \quad [13]$$

siendo n un integrando. La ecuación [13] puede expresarse también como el número de núcleos N en el tiempo t, siendo para  $t > 5 \tau$ :



$$N(t) = I \left( t - \pi^2 \frac{\tau}{6} \right) \quad [14]$$

El tiempo de inducción  $\tau$  para la n.h., puede calcularse a partir de la expresión de KASCHIEV o bien determinarla experimentalmente, (VOLTERRA et al, 1985).

### 1.1.1.2.- Nucleación Heterogénea

En la nucleación heterogénea, n.het., los cristales se desarrollan sobre una fase o gérmenes de composición diferente preexistente en el vidrio, (RINCÓN, 1992; CALLEJAS, 1989). Las inclusiones coloidales, impurezas, microburbujas, etc... en un líquido subenfriado reducen el valor de la energía libre máxima con respecto a la de la n.h. ya que disminuye la energía interfacial  $\sigma$ .

La influencia de la fase heterogénea viene determinada por el ángulo de contacto  $\theta$  entre ésta y la fase fundida. El valor del ángulo  $\theta$  puede expresarse como:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{HF} - \sigma_{HC}}{\sigma_{CF}} \quad [15]$$

donde  $\sigma_{HF}$  = tensión superficial entre la heterogeneidad y el fundido;  $\sigma_{HC}$  = tensión superficial entre la heterogeneidad y la fase cristalina primaria y  $\sigma_{CF}$  = tensión superficial entre la fase cristalina y la fase fundida.

De esta forma, el valor de  $\Delta G_{m\acute{a}x}$  en la n.het., puede expresarse en función de la que se requiere en un proceso de n.h. por un factor de proporcionalidad  $\theta$ :

$$(\Delta G_{m\acute{a}x})_{het} = f(\theta) (\Delta G_{m\acute{a}x})_h \quad [16]$$

que expresándolo de una manera similar a la ecuación [3]:

$$I_{het} = A \exp \left( \frac{-\Delta G_{m\acute{a}x} f(\theta) + E_D}{kT} \right) \quad [17]$$

donde  $A = n_s (kT/h)$ , siendo  $n_s$  = n° de átomos o fórmula unidad del líquido en contacto con el sustrato en el líquido subenfriado. El valor de  $f(\theta)$  se define como:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2}{4} \quad [18]$$

En la Fig. 5, se muestran los diferentes ángulos de contacto en el caso de la n.het..

Así:

- para $\theta$	=	$90^\circ$	,	$\cos \theta = 0$	$\Rightarrow$	$\Delta G_{m\acute{a}x}/4$ ,
- para $\theta$	=	$180^\circ$	,	$\cos \theta = -1$	$\Rightarrow$	$\Delta G_{m\acute{a}x}'$ ,
- para $\theta$	=	$0^\circ$	,	$\cos \theta = 1$	$\Rightarrow$	$\Delta G_{m\acute{a}x} = 0$

Por lo tanto, para  $\theta = 180^\circ$  entonces  $f(\theta) = 1$ , siendo en este caso la energía de nucleación la misma que se necesitaría en la n.h.. Por el contrario, si la afinidad entre las fases es perfecta, se cumple que  $\theta = 0$  y  $f(\theta) = 0$  con lo que la energía de nucleación sería nula. Así pues, se deduce que la n.het. depende, fundamentalmente del ángulo  $\theta$ , o ángulo de mojado, el cual viene determinado por la tensión interfacial entre las fases, (ecuación [15]).

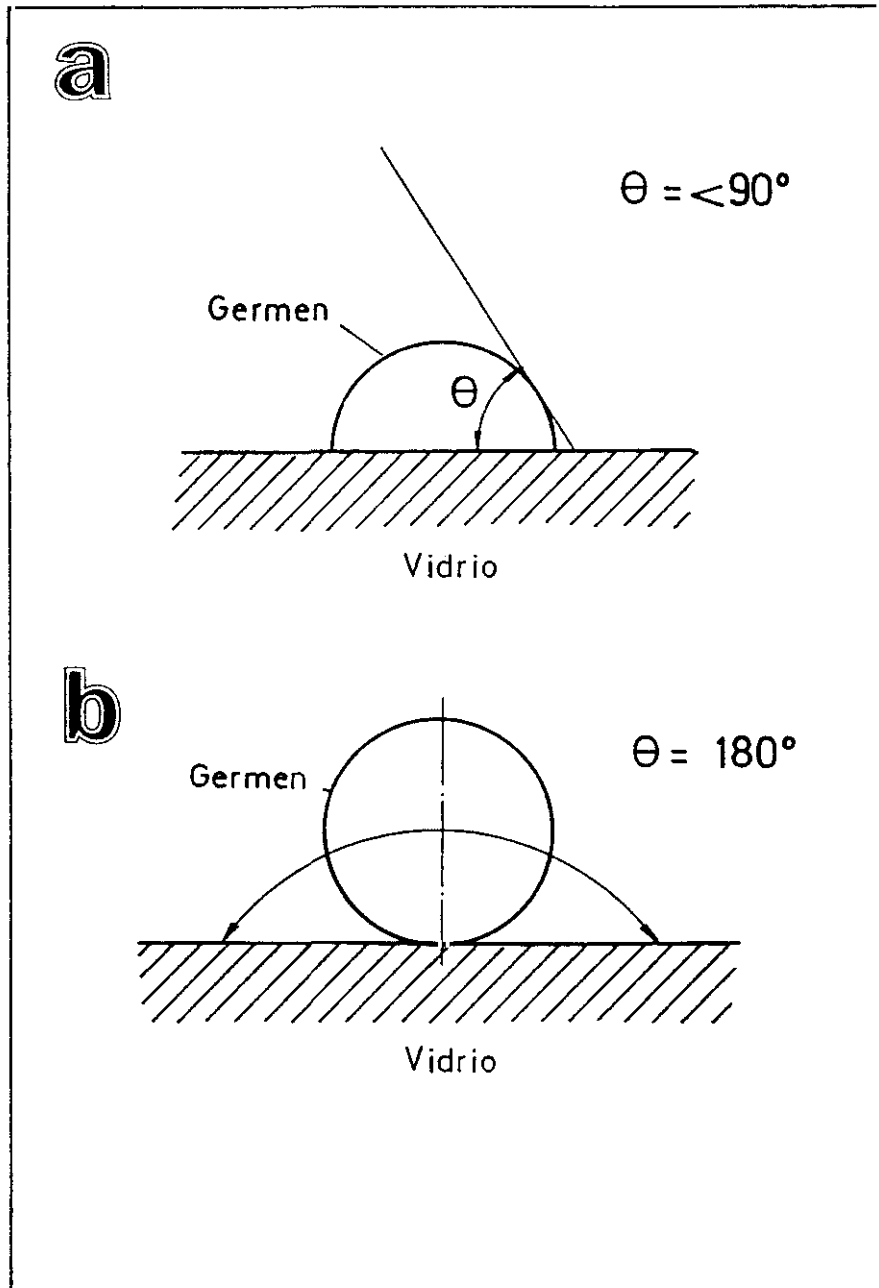


Fig. 5.- Variación del grado de mojado en la interfase germe - vidrio según el ángulo de contacto, ( $\theta$ ): a) cuando existe mojado entre el germe de cristalización y el fundido; b) cuando el germe no moja al fundido.

Asímismo, se ha observado que cuando un vidrio se calienta desde temperatura ambiente, a una velocidad de calentamiento constante  $\alpha = dl/dt$ , el n° total de partículas está íntimamente relacionado con la velocidad de nucleación en dicho vidrio:

$$N = \frac{1}{\alpha} \int_{T_a}^T I dt \quad [19]$$

Sustituyendo  $I$  por la ecuación que la relaciona con la viscosidad, se obtiene que  $N$  es proporcional al inverso de la viscosidad,  $\eta$ , cuando la velocidad de nucleación es máxima:

$$N \sim f\left(\frac{1}{\eta} T_1\right) \quad [20]$$

### **1.1.1.2. a).- Nucleación Transitoria**

Al igual que en la n.h., existe en los estados iniciales de la n.het., otra ecuación para evaluar la nucleación transitoria heterogénea, (ROWLAND *et al*, 1979 b):

$$I_{het} = I_{het}^o \exp\left(-\frac{\tau_{het}}{t}\right) \quad [21]$$

donde  $I_{het}^o$  = la velocidad de nucleación transitoria o inicial ;  $I_{het}^o$  = la velocidad de nucleación estacionaria y  $\tau$  = el periodo de inducción para la n.het., el cual es menor que para la n.h., es decir  $\tau_{het} < \tau_h$ .

GUTZOW *et al*, 1972 establecieron el valor del  $f(\theta)$  teniendo en cuenta los tiempos de los tratamientos térmicos de los estados iniciales o transitorios:

$$f(\theta) = \frac{1}{6} \left( \frac{\tau_h}{\tau_{het}} - \frac{2}{3} \right)^{-1} \quad [22]$$

La reducción de la energía de nucleación, ha sido relacionada por diferentes autores (RABINOVICH, 1964), con la relación epitaxial entre la matriz vítrea y los nucleantes heterogéneos. Por contra, otros consideran que tensiones de la red, defectos de la red, tensiones mecánicas o diferencias en la expansión térmica pueden afectar la capacidad nucleadora de partículas o interfases, (GUTZOW *et al*, 1972).

Las actuales teorías, permiten predecir la cinética de los estados transitorios y estacionarios, tanto en la n.het. como en la n.h.. HINZ, 1977 resume todas las situaciones posibles, las cuales aparecen en la Fig. 6.

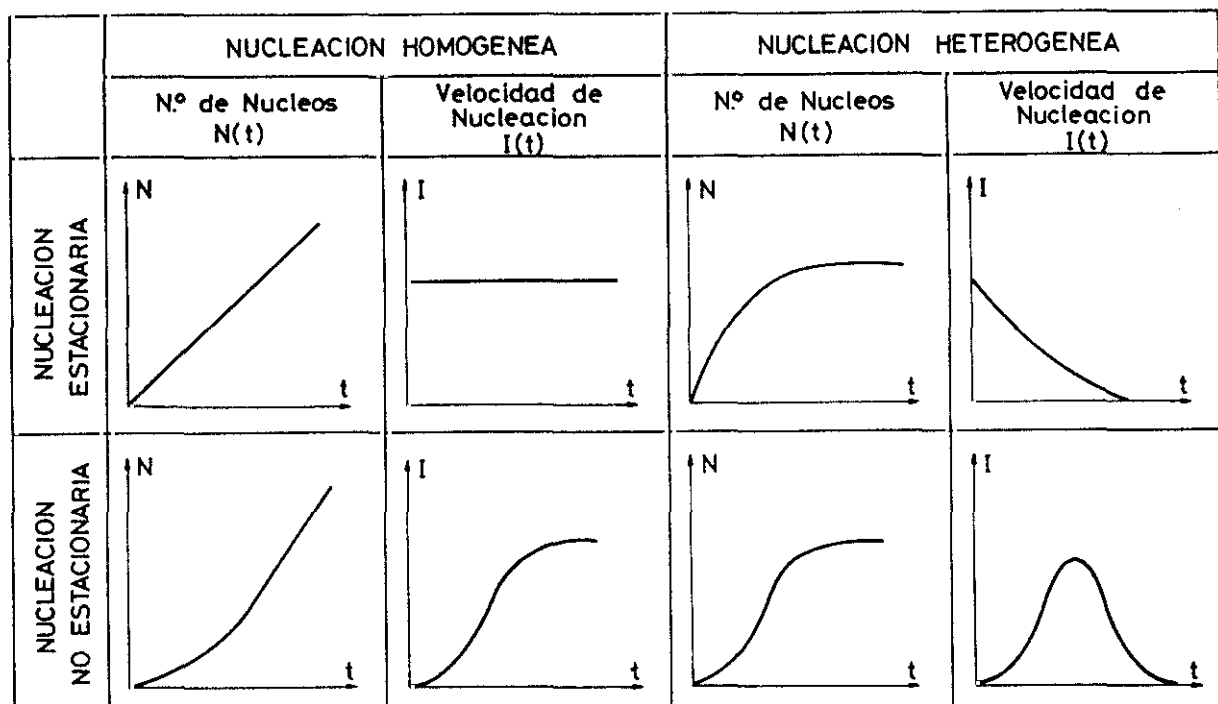


Fig. 6.- Diferentes tipos de mecanismos de nucleación en vidrios, (según HINZ, 1977, recogido en RINCÓN, 1992).

#### 1.1.1.2. b).- Agentes Nucleantes

Para facilitar la n.het., se suelen introducir pequeñas cantidades de un catalizador o agente nucleante que no forma parte de la composición básica del vidrio, (FERNÁNDEZ NAVARRO, 1968 y 1991; Mc MILLAN, 1982; CALLEJAS, 1988; RINCÓN, 1992). Dichos catalizadores crean distintas discontinuidades en la red vítrea actuando como centros de nucleación. Pueden clasificarse de la siguiente manera:

- coloides metálicos;
- óxidos;
- haluros y,
- gotas de separación de fases líquido - líquido.

Respecto al papel desempeñado por la separación de fases líquido - líquido en la nucleación, no hay un acuerdo entre los diversos autores. Mientras unos consideran que esta inmiscibilidad actúa por nucleación homogénea, (ROY, 1960), otros consideran que la nucleación se realiza en la interfase gota - matriz y, por lo tanto, tendría carácter heterogéneo.



Los óxidos son los de uso más generalizado así como también constituyen el caso más interesante. Los más comunmente incorporados a las mezclas vitrificables son óxidos de metales de transición tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,...

Aunque no se sabe exáctamente como actúan estos óxidos, se consideran, según su mecanismo, dos grupos:

- 1) por mecanismos de cambio de valencia ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y,
- 2) por mecanismos descompensadores de carga ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

En ambos casos se producen discontinuidades en la red vítrea favoreciendo la nucleación heterogénea, (Mc MILLAN, 1982).

WILLIAMSON *et al*, 1968 demostraron, en fundidos silicatados, que el hierro en estado ferroso actúa como modificador de red, produciendo que los enlaces Si - O - Si se rompan dando lugar a inestabilidades locales. Si se sobrepasa el límite de solubilidad del hierro en el líquido silicatado, el exceso precipita como magnetita, la cual podría actuar como un agente nucleante de otras fases cristalinas.

Por último, cabe señalar que los grupos OH<sup>-</sup> contenidos en la mezcla vítrea pueden favorecer también la nucleación como se ha comprobado en vidrios de  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{SiO}_2$ , (GONZÁLEZ-OLIVER *et al*, 1979).

### **I.1.2.- CRISTALIZACIÓN**

La velocidad de cristalización a bajas temperaturas, básicamente es una función de la viscosidad, (Fig. 1):

$$U = \frac{1}{\eta(T_L)} \quad [23]$$

Pero a elevadas temperaturas, la velocidad de cristalización es también función del grado de subenfriamiento, tal y como se ha visto al comienzo, (pág. 2):

$$U = \frac{1}{\eta} f(T_L - T) \quad [24]$$

El tamaño cristalino en vidrios sometidos a tratamientos térmicos de cristalización, crece de acuerdo con la ley de crecimiento de grano, como en los materiales cerámicos, así:

$$kT = d^2 - d_0^2 \quad [25]$$

Para los materiales vitrocerámicos la relación entre el radio de los cristales o fase precipitada,  $r_c$ , y la fracción de volumen de dicha fase, (Vf), es:

$$r_c = \frac{4}{3} \frac{r_N}{V_f} \quad [26]$$

donde  $r_N$  = el radio del núcleo. Generalmente hablando, incrementos en los valores de  $V_f$ , llevan a la disminución de  $r_c$ , mejorando, en consecuencia, las propiedades mecánicas de los vitrocerámicos, (Mc MILLAN, 1982). Otro importante parámetro en la cristalización de vidrios, es la constante de tiempo, ( $\tau$ ), necesaria para alcanzar la cristalización de volúmen, (MATUSITA et al, 1973).

Finalmente, la relación existente entre  $I$  y  $U$  en un periodo de tiempo determinado para lograr obtener cristales de gran tamaño visibles a simple vista, o a pocos aumentos, puede expresarse como:

$$R = \frac{\pi}{3} I U^3 t^4 \quad [27]$$

siendo  $t$  = tiempo límite necesario para lograr un tamaño  $R$ , considerable de los cristales precipitados.

La cristalización es, pues, el estado donde el número y tamaño de cristales abarcan el volumen total del vidrio. De acuerdo con TURNBULL et al, 1960, la expresión más frecuente para la cristalización es:

$$U = \frac{fRT}{3Ra_o N_o \eta} \left( 1 - e^{\left( \frac{-\Delta G}{RT} \right)} \right) \quad [28]$$

Teniendo en cuenta que, entre el grado de subenfriamiento, ( $\Delta T$ ), entalpía, ( $\Delta H$ ) y la entropía, ( $\Delta S$ ), existe la siguiente relación:

$$\Delta G = \Delta S \cdot \Delta T = \frac{\Delta H \cdot \Delta T}{T_L} \quad [29]$$

la velocidad de cristalización puede expresarse de una forma general como:

$$U = \frac{fRT}{3Ra_o N_o \eta} \left( 1 - e^{\left( -\frac{\Delta H \cdot \Delta T}{RT \cdot T_L} \right)} \right) \quad [30]$$

siendo  $T_L$  la temperatura de fusión de la fase considerada.

Diferentes modelos han sido propuestos para definir el mecanismo del crecimiento cristalino. Según HINZ, 1977, pueden considerarse los siguientes:

- Modelo de Crecimiento Normal (MCN),
- Modelo de Crecimiento en Dislocación Helicoidal (MDH) y,
- Modelo de crecimiento con Nucleación Superficial (MNS).

El primero, (MCN), puede tratarse como un proceso simple activado. Hay, en este modelo, una pequeña desviación a partir del estado de equilibrio y una relación lineal entre la velocidad de crecimiento y el grado de subenfriamiento. Así:

$$U = v a \left( 1 - e^{\left( -\frac{\Delta H_M \cdot \Delta T}{RT \cdot T_L} \right)} \right) \quad [31]$$

donde  $U$  = la velocidad de crecimiento por unidad de interfase;  $v$  = el factor de frecuencia para el transporte en la interfase cristal - líquido;  $a$  = el estado de crecimiento en la interfase (orden de magnitud de diametro molecular  $a$ );  $\Delta H_M$  = el calor de fusión por g a 1 atm;  $T_L$  = el punto de fusión y  $\Delta T$  = el grado de subenfriamiento. El factor de frecuencia,  $v$ , está relacionado con la viscosidad, ( $v = b/\eta$ ). La representación gráfica de la velocidad de crecimiento reducida, ( $U\eta/\Delta T$ ), para los tres tipos de modelos expuestos, se muestra en la *Fig. 7*.

El crecimiento por dislocación helicoidal, (MDH), implica que el crecimiento empieza en algún defecto. En este caso,  $U$  es multiplicado por un factor,  $f$ , que indica los lugares preferenciales para desarrollarse el crecimiento.

El modelo de crecimiento con nucleación superficial, (MCS), es muy frecuente en vidrios de diferentes composiciones. La velocidad de crecimiento,  $U$ , puede expresarse asumiendo la distribución de agrupamientos de Boltzman en la interfase, (*HINZ, 1977*).

La entropía de fusión, es un importante parámetro con influencia directa en los procesos de fusión y cristalización en vidrios, (*UHLMANN, 1971*). Así, el modelo MCN tiene lugar en vidrios con una pequeña entropía de fusión, mientras que los otros dos modelos, MDH y MNS, se dan en sistemas con un valor alto de la entropía de fusión, dándose, además, una mejor correlación entre la teoría y los datos experimentales.

Por otro lado, también las texturas de los cristales están relacionadas con las entropías de fusión. Así, por ejemplo, crecimientos esferulíticos son típicos de materiales con una alta entropía de fusión, produciendo fuertes cambios en la composición durante la cristalización.

La importancia de esta propiedad termodinámica, fue ya puesta de manifiesto por *JACKSON, 1958*, cuyos resultados están expresados en función de un factor  $\alpha$ , en el que la entropía de fusión se expresa en átomos gramo, ( $\Delta S_M$ ):

$$\alpha = \frac{\Delta S_M}{R} \cdot \epsilon \quad [32]$$

donde  $\epsilon$  = la fracción de la energía de enlace total representada por los enlaces paralelos al plano de la interfase. Este factor  $\epsilon$  es siempre  $\epsilon < 1$ , (*RINCÓN, 1992*).

*UHLMANN, 1971*, clasifica la cristalización de los diferentes vidrios en función de los valores de la entropía de fusión en : materiales con baja entropía de fusión ( $\Delta S_M < 2R$ ) y, en materiales con alta entropía de fusión, ( $\Delta S_M > 4R$ ), con morfología predominantemente esferulítica.

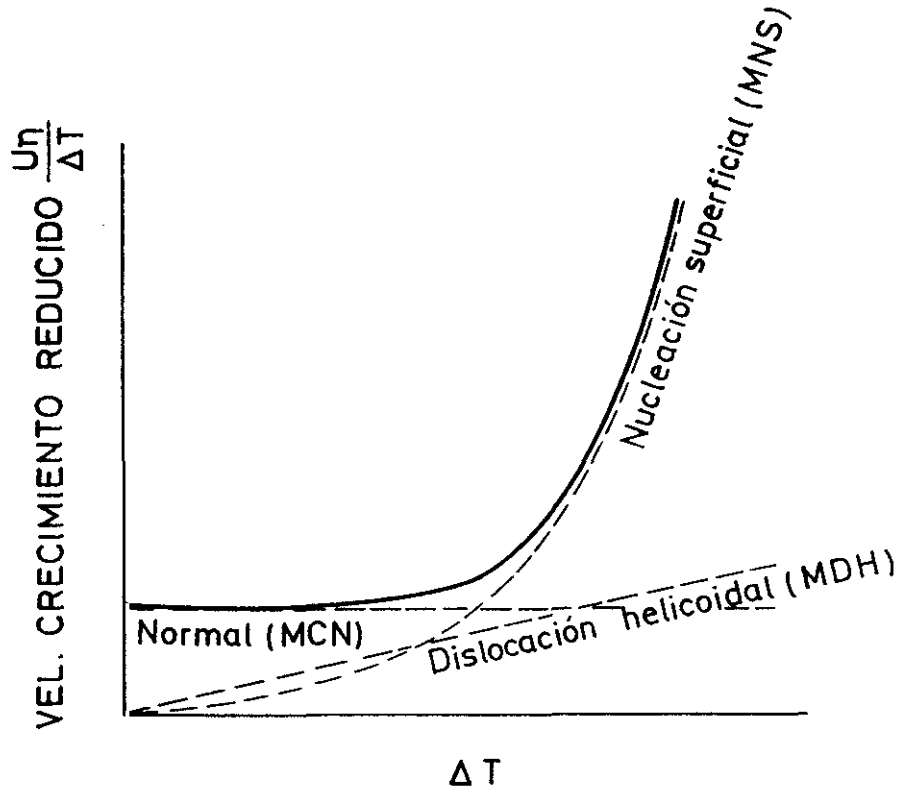


Fig. 7.- Representación de la velocidad de crecimiento reducida, para los tres modelos de mecanismos del crecimiento cristalino, (según HINZ, 1977).

De una manera amplia, la velocidad de cristalización puede determinarse por la variación del radio de las partículas en función de la velocidad de calentamiento, ( $\alpha = dT/dt$ ):

$$r = \frac{1}{\alpha} \int_{r_0}^r \sigma dt \quad [33]$$

Asímismo, MATUSITA, 1973 ha considerado experimentalmente la variación de R con la temperatura en vidrios de  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , obteniendo dos líneas rectas de pendientes similares, a partir de las cuales es posible determinar directamente la velocidad de cristalización U.

## **I.2.- MATERIALES VITROCERÁMICOS: EL PROCESO VITROCERÁMICO**

El control de la desvitrificación en un vidrio, para producir un material mayoritariamente cristalizado, es lo que se conoce como *proceso de ceramización del vidrio*.

Por lo tanto, la cristalización de un vidrio puede dirigirse hacia la obtención de materiales vitrocrystalinos con una determinada microestructura que depende de las aplicaciones deseadas para el material obtenido.

Mc MILLAN, 1982 establece las siguientes etapas para el proceso global vitrocerámico:

- Fusión de un vidrio homogéneo, en cuya composición se incluyen aditivos o constituyentes capaces de producir núcleos para el desarrollo de la cristalización en una etapa posterior del proceso.
- Moldeo del vidrio para darle una forma determinada en función de las aplicaciones finales.
- Aplicación de tratamientos térmicos adecuados, obteniendo así, un material esencialmente cristalino.

Los tratamientos térmicos para la cristalización del vidrio pueden realizarse: directamente en el mismo proceso de enfriamiento, (*proceso petrórgico*, Fig. 8), o también obteniendo primero el vidrio a temperatura ambiente y provocando, posteriormente, la cristalización mediante tratamientos térmicos adecuados, (*proceso vitrocerámico*, Fig. 9).

En el primer caso, se obtendría una cristalización primaria, dando lugar a materiales denominados *petrórgicos* por su similitud a procesos naturales de génesis mineral. En el segundo caso, se habla de cristalización secundaria y de materiales *vitrocerámicos s.s.*

De los productos obtenidos, generalmente los que presentan mejores propiedades, son aquellos en los que se ha conseguido una cristalización superior al 90 % de la masa vítrea original, con un tamaño de cristales entre 0.5 y 1  $\mu\text{m}$ . Para conseguir ésto, es necesario en muchas ocasiones el uso de aditivos, sobre todo en procesos con cristalizaciones primarias o, lo que es lo mismo, en el proceso petrórgico.

Como ya se ha visto anteriormente, la separación de fases, que a veces es necesaria para la obtención de materiales vitrocrystalinos a partir de fundidos silicatados, se producirá cuando en el vidrio existan cationes cuyo nº de coordinación varía con la temperatura como el Ti, Zr,...; cationes que posean carga distinta a la del silicio y/o aniones con carga diferente a la del oxígeno ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{F}^-$ ,...) o cationes con elevada intensidad de campo como el  $\text{Cr}^{3+}$ , el  $\text{Li}^+$  y el  $\text{Mg}^{2+}$ .

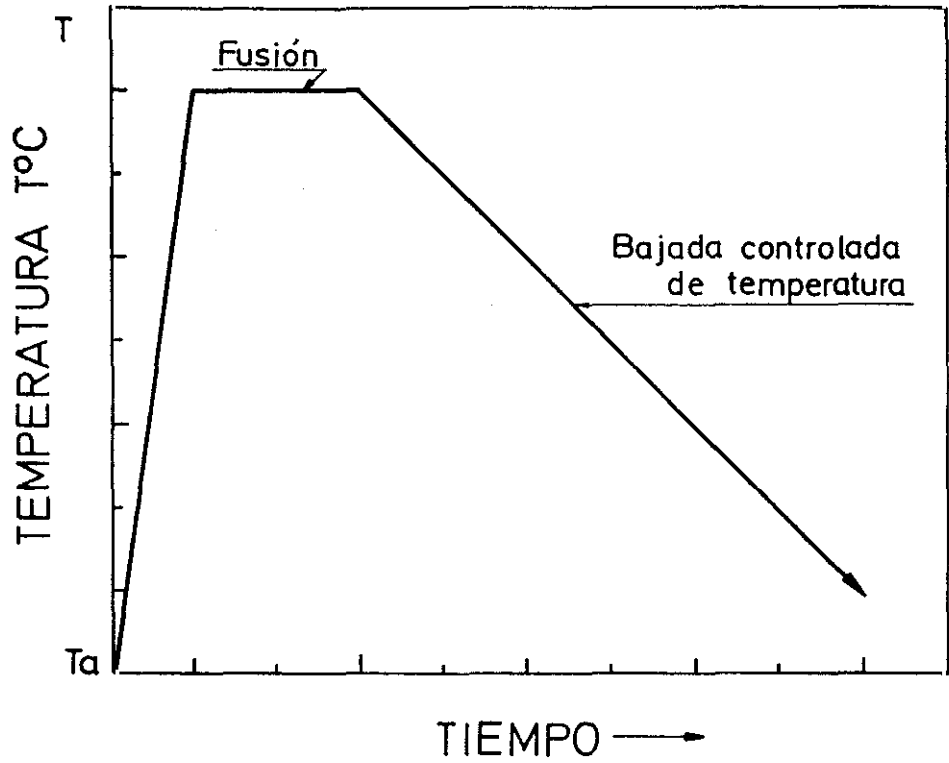


Fig. 8.- Proceso Petrúrgico. Cristalización primaria de un vidrio: obtención del vidrio y tratameintos térmicos posteriores se incluyen dentro de un único proceso de enfriamiento.

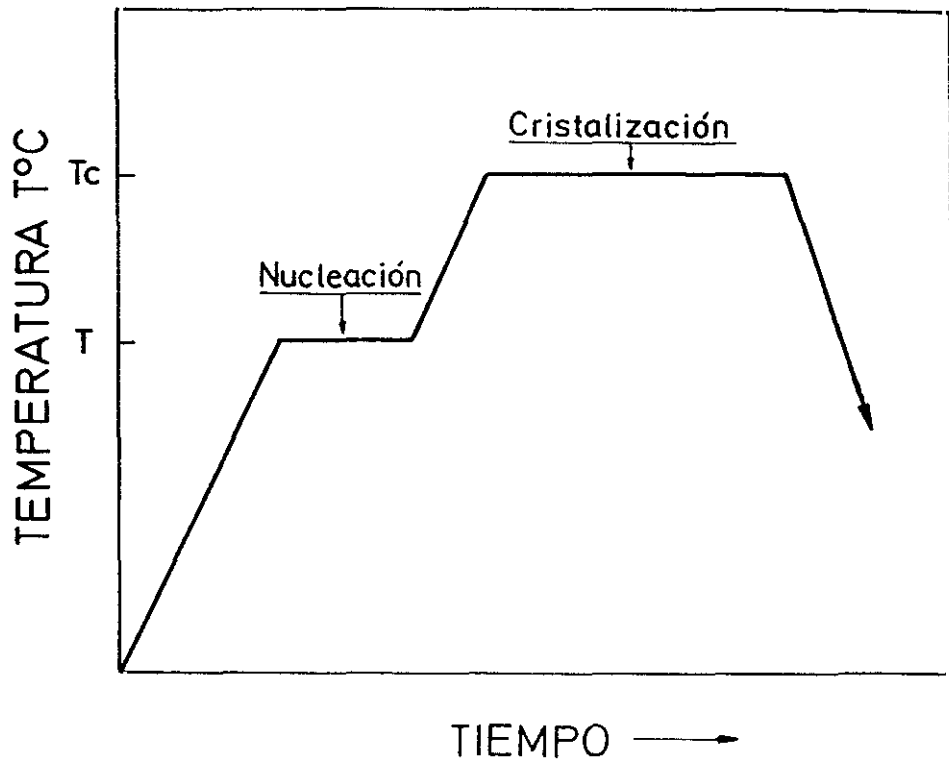


Fig. 9.- Proceso Vitrocerámico. Cristalización secundaria de un vidrio: aplicación de ciclos térmicos posteriores y diferentes al de la obtención del vidrio.

Según la naturaleza de las materias primas utilizadas en la fabricación de vitrocerámicos, éstos pueden clasificarse como, (*SCHOLES, 1974, 1975*):

- **VITROCERÁMICOS TÉCNICOS.** Son generalmente blancos y se obtienen a partir de materias primas utilizadas en la fabricación de la mayoría de los vidrios comerciales. Se agrupan según que el componente mayoritario sea Li, Mg, B, Ba, etc.... Es frecuente la adición de otros óxidos con el fin de variar las propiedades del material.
- **VITROCERÁMICOS DE ESCORIAS.** Fabricados a partir de escorias y desechos de origen metalúrgico.
- **VITROCERÁMICOS DE CENIZAS.** Fabricados a partir de las cenizas de combustión de sólidos y residuos industriales.
- **MATERIALES PETRÚRGICOS.** Aquellos cuya materia prima está constituida por rocas, minerales y mezclas de ambos.

Aún siendo esta la clasificación más difundida, existe cierta confusión en la bibliografía en cuanto a la nomenclatura de unos u otros materiales vitrocristalinos. En general, suele englobarse dentro de los materiales petrúrgicos a todos aquellos vidrios desvitrificados obtenidos a partir de la fusión de materias primas naturales, rocas y minerales, (*GARCÍA VERDUCH, 1980; PÉREZ ARENCIBIA, 1988; QUERALT, 1988*).

Si se tiene en cuenta el procesado seguido en la fabricación de materiales vitrocristalinos, materiales petrúrgicos serían sólo aquellos resultantes de cristalizaciones primarias de vidrios, en los que los tratamientos térmicos aplicados se incluyen como parte integrante del proceso de enfriamiento; mientras, que un material vitrocerámico propiamente dicho, es el resultado de provocar la cristalización de un vidrio previamente obtenido, sometiéndolo a tratamientos térmicos posteriores, independientemente del origen de las materias primas.

Así pues, en este trabajo, en el que se estudia la desvitrificación de vidrios obtenidos a partir de la fusión de rocas alcalinas canarias, aún denominándolos genéricamente como vitrocerámicos, se especificará si han sido obtenidos por "vía petrúrgica" o por "vía vitrocerámica".

### **I.2.1.- MATERIALES VITROCERAMICOS A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS PURAS**

Los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de materias primas puras, constituyen la mayoría de los vitrocerámicos comerciales. En la TABLA I, se presentan algunos de los materiales vitrocerámicos comercializados, especificando su nombre comercial, fases cristalinas mayoritarias, propiedades y aplicaciones, (tomado de *CALLEJAS, 1988*).

Desde que en 1957 se llevara a cabo la primera patente de un material vitrocerámico por la Corning Glass, (Pyroceram, TABLA I), se han realizado numerosos

TABLA I.- ALGUNOS VITROCERAMICOS COMERCIALES, (\*)

NOMBRE COMERCIAL	PRINCIPALES FASES CRISTALINAS	PROPIEDADES	APLICACIONES
<b>CORNING GLASS</b>			
Código 8603	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	mecanizable fotoquímicamente	Moldes de impresión
Código 9696	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (cordierita) $\cdot \text{SiO}_2$ $\cdot \text{TiO}_2$	Transparente a las microondas. Resistente al choque Térmico y erosión	Cabezas de misil
Código 9808	$\beta$ -Spodumena s.sol.	Baja expansión. Durabilidad química.	Utensilios de cocina
Código 0303	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (nefelina) $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (celesiana)	Resistente.	Vajillas de mesa
Código 0333	$\beta$ -Spodumena s.sol.	Resistente, de fácil limpieza.	Recubrimientos fachadas
Código 9815	$\beta$ -Spodumena s.sol.	Baja expansión, resistente, estabilidad y durabilidad térmica, fácil de limpiar	
Código 9455 (Cercor)®	$\beta$ -Spodumena s.sol. Mullita	Baja expansión, alta estabilidad térmica	Cambiadores de calor
High-K Vitrocerámico	(Ba, Sr, Pb) $\text{Nb}_2\text{O}_6$	Alta constante dieléctrica	Condensadores
English Electric	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	Soldadura de metales	Bushings
Fuji HEATRON	$\beta$ -Cuarzo s.sol.	Baja expansión, transparencia, estabilidad térmica	Tubos calefactores
General Electric R-X®	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	Soldadura metales, dieléctrico	Casas, Bushing.
Narumi Seito Neoceram 11	$\beta$ -Spodumena s.sol.	Baja expansión, estabilidad química	Vajilla cocina
<b>OWENS-ILLINOIS CER-VIT</b>			
C101	$\beta$ -Cuarzo s.sol.	Baja expansión	Espejos de telescopios
C106	$\beta$ -Spodumena s.sol.	Traslúcido, baja expansión	Cubiertas de focos de calor
C126	idem	Opaco, alta resistencia, baja expansión	Tubos, válvulas
Pfudler Nurecite	Silicatos alcalinos	Recubrimientos, resistencia al impacto y a la abrasión	Procesos químicos, aparatos de calefacción
<b>PPG Hercuvit</b>			
106	$\beta$ -Spodumena s.sol.	Baja expansión, traslúcidos	Superficies cocina, ventanas de alta temperatura
101	$\beta$ -Cuarzo s.sol.	Transparente	Transparencias al infrarrojo

(\*).- Modificada de CALLEJAS, 1988



trabajos de investigación y desarrollo, (I+D), sobre estos materiales por sus buenas aplicaciones tecnológicas. Así, la bibliografía referente a los mecanismos de nucleación y cristalización en vidrios formulados a partir de óxidos y otras sustancias puras, se ha desarrollado de manera importante sobre todo en la década de los años 60. La mayor parte de los vitrocerámicos comerciales existentes, se consiguen a partir de vidrios silicatados con  $\text{Li}_2\text{O}$ , debido a la elevada intensidad de campo del  $\text{Li}^+$ , el cual favorece la cristalización, (BEREZHOI, 1970).

Los trabajos de WAGSTAFF, 1969, sobre vidrios de  $\text{SiO}_2$ , estudian los procesos de nucleación y cristalización de las distintas fases de la sílice obtenida a partir del vidrio más sencillo. Asimismo, los sistemas binarios simples, como el sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , han sido objeto de numerosas investigaciones y trabajos, de los que cabría señalar los de JACODINE, 1961; MORLEY, 1965; VOGEL, 1965; FREIMAN *et al*, 1968; WEST *et al*, 1971; SPROULL *et al*, 1971; JAMES, 1974 y más recientemente los de RINCÓN *et al*, 1984 y 1988.

A partir de estos sistemas sencillos, se han estudiado los efectos producidos por diferentes aditivos nucleantes en la búsqueda o mejora de propiedades. Así, se pueden citar los trabajos de ALEIXANDRE *et al*, 1971 y 1975; MATUSITA *et al*, 1973 y RINCÓN *et al*, 1985, sobre los sistemas  $\text{Li}_2\text{O} - \text{CdO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  y los de CHYUNG, 1969 que estudian los efectos del  $\text{TiO}_2$  dentro del sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ .

Estos materiales son generalmente ligeros, no suelen presentar porosidad y tienen buena resistencia hidrolítica y a los ácidos. Presentan elevada resistencia mecánica con bajos coeficientes de dilatación térmica, muy buena resistencia al choque térmico y buenas propiedades eléctricas. En la mayoría de los casos, estos materiales vitrocerámicos presentan una mejora importante de las propiedades respecto a los vidrios de partida.

También cabría señalar los materiales vitrocerámicos de minerales sintetizados a partir de composiciones previamente formuladas con componentes puros, como por ejemplo son los trabajos de CHEN 1963; CHYUNG, 1974 y DANIELS *et al*, 1975 que sintetizan micas de tipo flogopita, obteniendo unos vitrocerámicos con un 60 % de fase cristalina y unos valores de módulos de resistencia mecánica a la flexión entre los 100 MPa y los 182 MPa.

Estos trabajos, han servido de base para la obtención de materiales vitrocristalinos a partir de minerales naturales por vía vitrocerámica, (CALLEJAS, 1988; CALLEJAS *et al*, 1991).

Como ejemplo de materiales vitrocerámicos a partir de sustancias puras obtenidos por vía petrográfica, son destacables las investigaciones llevadas a cabo en el Dpto. de Materials Science del Imperial College de Londres, las cuales han dado lugar a distintas patentes, (ROGERS *et al*, 1974, 1975). El material obtenido, llamado SILCERAM, es el resultado de la cristalización controlada de un vidrio formulado en el sistema  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . El proceso, por tanto, implica un tratamiento térmico único, controlando la cristalización del vidrio por enfriamiento desde la temperatura de líquido sin introducir tratamientos térmicos posteriores. En ROGERS *et al*, 1984 y 1986 y, más exhaustivamente, en PONTON, 1987 se exponen las características de este material.

El rango de composiciones que estos autores han utilizado es:  $\text{CaO} = 0 - 30 \%$ ;  $\text{MgO} = 0 - 30 \%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 - 35 \%$  y  $\text{SiO}_2 = 35 - 75 \%$ . Para provocar la cristalización, añaden como agentes nucleantes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en cantidades del 0.5 al 10 %. La adición de éstos, hace posible la cristalización primaria ya que ambos actúan conjuntamente estimulando la nucleación y crecimiento de pequeños cristales de espinelas, ( $< 1 \mu\text{m}$ ), los cuales ejercen el papel de núcleos en un amplio intervalo de temperaturas que se solapa con el intervalo de cristalización de la fase mayoritaria, que es un piroxeno.

Estos materiales formulados en el sistema mencionado, son muy similares en composición, con todas las salvedades necesarias, a rocas de tipo basáltico, por lo que constituyen un marco de referencia importante en cuanto al comportamiento esperado en la desvitrificación y en las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los vidrios obtenidos a partir de la fusión de aquellas.

## **1.2.2.- MATERIALES VITROCERÁMICOS DE MATERIAS PRIMAS NATURALES**

### **1.2.2.1.- Antecedentes**

Globalmente, se consideran como tales a aquellos materiales obtenidos a partir de escorias, rocas y minerales. La terminología más usada para designar a estos materiales es la de "materiales petrúrgicos", si bien no es del todo correcto pues el adjetivo "petrúrgico" indica un tipo de procesado y no un determinado tipo de materia prima.

Los primeros intentos encaminados a la obtención de materiales vitrocrystalinos a partir de la mezcla de materias primas naturales datan del siglo XVIII, con los trabajos de *REAMUR, 1739; D'ARCEL, 1777 y GOLLOW, 1794, (citados en GARCÍA VERDUCH, 1980)*. Estos últimos autores fueron los primeros en utilizar rocas de tipo basáltico, junto con otros tipos de rocas eruptivas, para estudiar las condiciones de cristalización del magma. Observaron, que según fueran las condiciones de enfriamiento así se obtenía una masa vítrea o bien un producto cristalino.

La importancia de las condiciones de enfriamiento y de la composición química de partida quedó corroborada por los experimentos de *FOUQUE y MICHEL-LEVY en 1882, (citados en GARCÍA VERDUCH, 1980)*, a partir de materiales preparados sintéticamente similares a basaltos naturales. De esta forma, a partir de estos autores se abre el camino para la formulación de nuevas composiciones con vistas a obtener materiales sintéticos con propiedades interesantes desde el punto de vista práctico.

Es en el siglo pasado cuando se consigue la primera patente de invención sobre la fusión y moldeo de basaltos por *GADLOCK (citado en GARCÍA VERDUCH, 1980)*, el cual obtuvo objetos de vidrio de basalto, si bien no tuvo en cuenta la dificultad que supone la cristalización del mismo al ser calentado.

Desde los estudios de *RIBBE y DRIM (citados en GARCÍA VERDUCH, 1980)*, sobre el comportamiento a la fusión y cristalización de basaltos hasta ahora, se ha seguido un

largo camino cuyo resultado ha sido la construcción de varias plantas de fabricación de materiales vitrocerámicos.

En *GARCÍA VERDUCH, 1980* y en *QUERALT, 1988*, se hace una revisión histórica exhaustiva de la evolución y desarrollo que han experimentado los materiales vitrocerámicos a partir de materias primas naturales y, más concretamente, a partir de composiciones basálticas fundamentalmente, en la Europa del Este. Es, precisamente en estos países, donde la industria petrólica tiene sólidas bases con numerosas instalaciones para la fabricación de productos en Rusia, Bulgaria, Polonia, antigua República Democrática Alemana y en Checoslovaquia. Más recientemente, se incluyen en esta lista países como el Reino Unido, Italia, Austria, USA, Alemania y Japón.

En un primer momento, las investigaciones estaban centradas en el estudio de los problemas que se planteaban a la hora de obtener una composición química homogénea del vidrio original, o lo que es lo mismo, los problemas derivados de la heterogeneidad de las materias primas.

Otros factores importantes en el desarrollo del procesado, de cuyo control depende la consecución de un estado cristalino óptimo a partir de estos vidrios, han sido y son la temperatura y el tiempo de los tratamientos térmicos realizados. Así, cuanto mayor es la capacidad de cristalización del vidrio y menor la velocidad de crecimiento de los cristales, más fina es la microestructura del producto final. En caso contrario, la microestructura se caracteriza por poseer un menor número de cristales pero de mayor tamaño.

De estos primeros e importantes resultados y conclusiones, se han ido generalizando a otros sistemas vítreos, (*Mc MILLAN, 1982; BEREZHNOI, 1970; VOGEL, 1971*), así como se han derivado las líneas de investigación hacia el estudio de los efectos del uso de aditivos en el procesado y en las características de los productos finales.

El campo de investigación de los materiales vitrocerámicos, se ha ampliado considerablemente con trabajos sobre la posible utilización de residuos minerales y reciclaje de escorias y desechos industriales.

Todo ello, ha llevado al estudio de un amplio abanico de posibles aplicaciones industriales según las distintas propiedades, como por ejemplo propiedades magnéticas, (*BANDYOPADHYAY et al, 1980*), o su utilización como medios de almacenamiento de residuos radiactivos, (*TIMMERMAN, 1981; CHICK, 1983; MARI, 1986; HIDALGO, 1986; HIDALGO et al, 1987 y 1988; RINCÓN, 1991*).

En España, los estudios en este campo son muy recientes, destacando los trabajos ya citados de *GARCÍA VERDUCH, 1980* y los de *RINCÓN* y colaboradores durante el decenio 1976-1986, principalmente en vitrocerámicos con alto contenido en Li y Cd, de utilidad en la industria nuclear.

Hay que añadir, también, la investigación sobre el aprovechamiento de materias primas naturales y residuos industriales que, se han llevado a cabo en las últimas décadas en la Universidad de Barcelona y en el Instituto Jaime Almera y, más recientemente, en las Universidades de Valencia y de La Laguna y en el Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C.. Así, caben destacar los trabajos de *DE LA FUENTE, 1973*, sobre mineralogía aplicada al estudio del proceso cerámico; los de *BOSCH et al, 1983* sobre materias primas

en procesos cerámicos especiales; los realizados por *ALFONSO, 1986*; los ya citados de *HIDALGO, 1986*; *HIDALGO et al, 1987 y 1988*; *CALLEJAS, 1988*; *QUERALT, 1988*; *PÉREZ ARENCIBIA, 1988*; *PÉREZ ARENCIBIA et al, 1989* sobre caracterización y viabilidad de materias primas naturales en la producción de vitrocerámicos y los de *MARTÍNEZ MANENT, 1989* sobre esmaltes cerámicos a base de vidriados de basaltos.

Por último, señalar los más recientes de *VICENTE-MINGARRO et al, 1990 - 1992*, también sobre caracterización de materias primas para su uso en la industria vitrocerámica y, los trabajos que sobre la obtención de materiales vitrocerámicos sintéticos a partir de lodos de goethita y de otros residuos de industrias hidrometalúrgicas se están llevando a cabo por *RINCÓN* y colaboradores dentro de proyectos de investigación europeos y nacionales, (*PELINO et al, 1990*; *RINCÓN et al, 1991*; *ROMERO et al, 1992*).

#### **1.2.2.2.- Vitrocerámicos Obtenidos a partir de Rocas Basálticas: Composición, Propiedades y Aplicaciones**

El uso preferente de rocas de tipo ígneo en la producción de materiales vitrocerámicos, se debe a la relativa mayor constancia de la composición química y homogeneidad mineralógica, lo cual favorece el procesamiento posterior. A su vez, la elección de rocas basálticas viene determinada por su inferior temperatura de fusión y la mayor fluidez del fundido lo que, a priori, las hace más aptas para su procesamiento vitrocerámico.

En la TABLA II, se indican la composición química y mineralógica de rocas de tipo basáltico en un sentido amplio del término.

Una roca puede tener ocho o nueve de estos minerales normativos pero, después de la fusión y de la recristalización, no suelen darse más que tres o cuatro, fundamentalmente: magnetita, un piroxeno de tipo diopsido, a veces plagioclasa (labradorita - anortita) y, más raramente, olivino.

Los puntos de fusión estipulados para estos minerales varían desde los 1118°C de la albita hasta los 1686°C de la leucita. La mayoría sobrepasan los 1500°C. Naturalmente, la fusión de sus mezclas disminuyen las temperaturas de fusión de la roca, (1100°C - 1300°C). El orden de aparición y desarrollo de estas fases, por debajo de los 1300°C, depende de:

- 1º) si las temperaturas de los tratamientos térmicos son mantenidas en el curso de un enfriamiento lento desde la temperatura de líquido. Entonces, la sucesiva aparición de fases minerales se da por mecanismos "parecidos" a los que, de manera natural, originan la formación de rocas ígneas. (Proceso petrogenético = proceso petrúrgico o de cristalización primaria, *Mc MILLAN, 1982*) ó,
- 2º) se inicien tratamientos térmicos a partir de bajas temperaturas, ( $\approx 500^\circ\text{C}$ ), es decir, provocando una desvitrificación o cristalización secundaria en el vidrio.

Ambas posibilidades deben considerarse para determinar los intervalos de aparición de cada fase, los cuales varían mucho de unas a otras, (*IGONET, 1975*), por ejemplo:

piroxenos entre 800°C - 1180°C; magnetita y/o fases de Fe/Ti entre 700° - 1300°C; plagioclasas entre 1050°C -1150°C y olivinos entre 900°C - 1250°C.

**TABLA II.- COMPOSICIÓN MEDIA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA, DE ROCAS BASÁLTICAS, (\*)**

COMPOSICIÓN QUÍMICA % EN PESO		COMPOSICIÓN MINERALÓGICA % EN PESO, CIPW	
SiO <sub>2</sub>	44 - 50	Ortosa (Or)	6 - 27
TiO <sub>2</sub>	1 - 3	Albita (Ab)	8 - 30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14 - 16	Anortita (An)	16 - 20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 - 4	Nefelina (Ne)	2 - 13
FeO	5 - 8	Diopsido (Di)	11 - 22
MnO	0.1 - 0.2	Hiperstena (Hy)	0 - 16
MgO	4 - 9	Olivino (Ol)	1 - 13
CaO	7 - 10	Magnetita (Mt)	5 - 7
Na <sub>2</sub> O	3 - 4	Ilmenita (Il)	3 - 5
K <sub>2</sub> O	1 - 5	Apatito (Ap)	0 - 2
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.9 - 1.2	Calcita (Cc)	0 - 0.5
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.2 - 0.5	(*) Datos después de Le Maitre (1976), en HALL, 1987 y COX et al, 1989	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3 - 1.0		
CO <sub>2</sub>	0 - 0.2		

El amplio rango de temperaturas que hay que considerar junto con las dificultades propias del procesado, hacen difícil conseguir piezas homogéneas en todos sus puntos, manifestándose, sobre todo, en el tipo y en los tamaños de los cristales de la fase, o fases, desvitrificadas. Igualmente, la cristalización puede ser sólo superficial o afectar a la totalidad de la masa vítrea considerada.

La homogeneidad en las microestructuras de materiales vitrocerámicos, obtenidos con materias primas naturales, sigue siendo un problema incluso en plantas de producción con tecnologías avanzadas.

Aún así, puede considerarse que los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de rocas basálticas, poseen gran inercia química, baja conductividad eléctrica, alta resistencia a la abrasión y buena resistencia mecánica que puede llegar a ser considerable.

Para obtener piezas de geometría estable y con buenas propiedades, las temperaturas de tratamiento deben de ser inferiores a la temperatura de deformación plástica. La adición de nucleantes hace que, en buena medida, se consigan productos con microestructuras muy finas evitando las deformaciones producidas por crecimientos cristalinos irregulares, (TSUETKOV, 1945; NAGORNYI et al, 1965; SHAPOSHNIKOV, 1965; ANON, 1965; LIPOUSKII et al, 1966; SULEIMENOV et al, 1966; LADOKHIN et al, 1965 ; BAHLL et al, 1974; BEALL et al, 1976).

Por las buenas propiedades que pueden obtenerse, los materiales vitrocerámicos de rocas basálticas presentan multitud de aplicaciones industriales, constituyendo una valiosa alternativa a materiales y metales tradicionales, *(CALLEJAS, 1988)*.

En pavimentaciones industriales y en hidrociclones, presentan una aplicación directa por sus condiciones favorables. También, los tubos de vitrocerámicos de basaltos, son óptimos para la protección de tuberías de hierro por su resistencia al desgaste por abrasión en conducciones de suspensión de cenizas o en conducciones neumáticas y/o hidráulicas de cualquier tipo de sólidos. Asimismo, son aptos para conducciones de líquidos corrosivos en las industrias químicas.

Son, también, buenos materiales como matriz para la inmovilización y aislamiento de residuos radiactivos, campo en el que existe ya una amplia bibliografía donde se pone de manifiesto la bondad de estas matrices por sus bajas velocidades de lixiviación y estabilidad a largo plazo, *(CHICK et al, 1983; HIDALGO, 1986; HIDALGO et al 1987 y 1988)*.

Presentan también, buenas propiedades eléctricas y magnéticas lo cual, supondría un papel importante en otros campos como la electrónica en un futuro, *(BANDYOPADHYAY et al, 1980; JURADO-EGEA et al, 1987)*.

Por último, también conviene añadir el posible uso de matrices vitrocerámicas de basalto en la producción de materiales composites de fibras + matriz cerámica, *(VICENTE-MINGARRO et al, 1990)*.



## **II .- MATERIALES Y MÉTODOS**

---

### **II.1.- SELECCIÓN DE MATERIAS PRIMAS**

Como se ha dicho, el objetivo de este trabajo se centra en el estudio de las posibles aplicaciones industriales de rocas basálticas españolas. Por ello, se han tomado como base de este estudio, rocas basálticas de la región de las Islas Canarias.

Las rocas sobre las que se ha desarrollado esta investigación, se han seleccionado a partir de los muestreos realizados dentro de programas de investigación sobre el "Estudio y determinación de rocas y minerales de interés industrial". Asimismo, el presente trabajo se inició dentro de un amplio programa de investigación de la CICYT, (1986 - 1989) (PA 85-0118-CO2-01), sobre nuevos materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de rocas basálticas.

Así, de las ocho rocas seleccionadas, las pertenecientes a las Islas de El Hierro (1), La Gomera (1), Gran Canaria (2) y Lanzarote (1), pertenecen al muestreo llevado a cabo por *QUERALT et al, 1988*, del Dpto. de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona que, junto con el Instituto Jaime Almera, del C.S.I.C., han sido colaboradores de este proyecto. En estas muestras, se ha mantenido la nomenclatura y numeración dados por *QUERALT, 1988*.

Con el objeto de disponer de más muestras de otras islas, se han incluido dos muestras de la Isla de Tenerife, cedidas por *PÉREZ ARENCIBIA*, correspondientes al muestreo realizado para su Tesis Doctoral sobre las "Aplicaciones Cerámicas y Petrúrgicas de Materias Primas de las Islas Canarias", (*PÉREZ ARENCIBIA, 1988*, Dpto. de Edafología y Geología de la Universidad de La Laguna).

Por último, se ha añadido una muestra de la Isla de Fuerteventura, procedente del muestreo realizado por I. de VICENTE-MINGARRO en colaboración con los Dres. D. A.HERNÁNDEZ-PACHECO y Dña. S. FERNÁNDEZ SANTÍN.

En estas tres últimas muestras, se ha seguido la misma nomenclatura que en las anteriores. De esta forma, las muestras de Tenerife se han llamado TF1 y TF2 y, la correspondiente a la isla de Fuerteventura, FT1.



Así pues, se detallan a continuación la relación completa de las muestras seleccionadas:

- **Muestra HI06**      ⇒      basalto afanítico de la Ermita de los Reyes. Series intermedias de la Isla de El Hierro, (*QUERALT, 1988, Serie HI, nº 6*).
- **Muestra LG16**      ⇒      basalto subreciente de la Serie III de La Gomera, (*QUERALT, 1988, Serie LG, nº 16*).
- **Muestra TF1**      ⇒      basalto plagioclásico - augítico de la Pared del Valle de Güimar, (*PÉREZ ARENCIBIA, 1988, muestra BR627*).
- **Muestra TF2**      ⇒      basalto olivínico - augítico, km 32 autopista del Sur, (*PÉREZ ARENCIBIA, 1988, muestra BR628*).
- **Muestra GC02**      ⇒      colada procedente de Cueva Grande hacia la Culata, Series Recientes, (*QUERALT, 1988, Serie GC, nº 2*).
- **Muestra GC19**      ⇒      complejo traqui-sienítico de Gran Canaria, Series Antiguas, (*QUERALT, 1988, Serie GC, nº 19*).
- **Muestra FT1**      ⇒      basalto olivínico, valle de Chilegua. Series Antiguas, (*I.de VICENTE-MINGARRO, muestra nº 92376, Dpto. de Petrología y Geoquímica, U.C.M.*).
- **Muestra LZ11**      ⇒      coladas basálticas procedentes de la Caldera del Corazoncillo. Series Recientes, (*QUERALT, 1988, Serie LZ, nº 11*).

En todos los casos, se ha pretendido hacer el muestreo en afloramientos superficiales, teniendo en cuenta además de factores intrínsecos como composición, textura, y grado de alteración, otra serie de factores como la posible canterabilidad y extracción, en su caso, sin perjuicio de la conservación del medio ambiente; proximidad a vías de comunicación ya existentes, etc...

Aunque en algunas de las muestras cedidas por los otros autores se habían realizado ya estudios de caracterización petrográfica y química, en este trabajo se han llevado a cabo nuevos análisis químicos y caracterización petrográfica, a fin de tener una serie analítica realizada en las mismas condiciones para su posterior estudio químico, así como para tener una referencia analítica igual con respecto al quimismo de los vidrios originales obtenidos a partir de ellas.

## **II.2.- OBTENCIÓN DE LOS VIDRIOS ORIGINALES**

Para la obtención de los vidrios originales, se ha partido de las rocas seleccionadas sin añadir ningún tipo de fundentes ni agentes que favoreciesen la nucleación de fases cristalinas en los tratamientos térmicos posteriores. Así, se han obtenido 16 vidrios originales por fusión de las ocho rocas, previamente analizadas y caracterizadas, dos por cada muestra original. En el esquema de la *Fig. 10*, se tiene el proceso seguido para la obtención de estos vidrios.

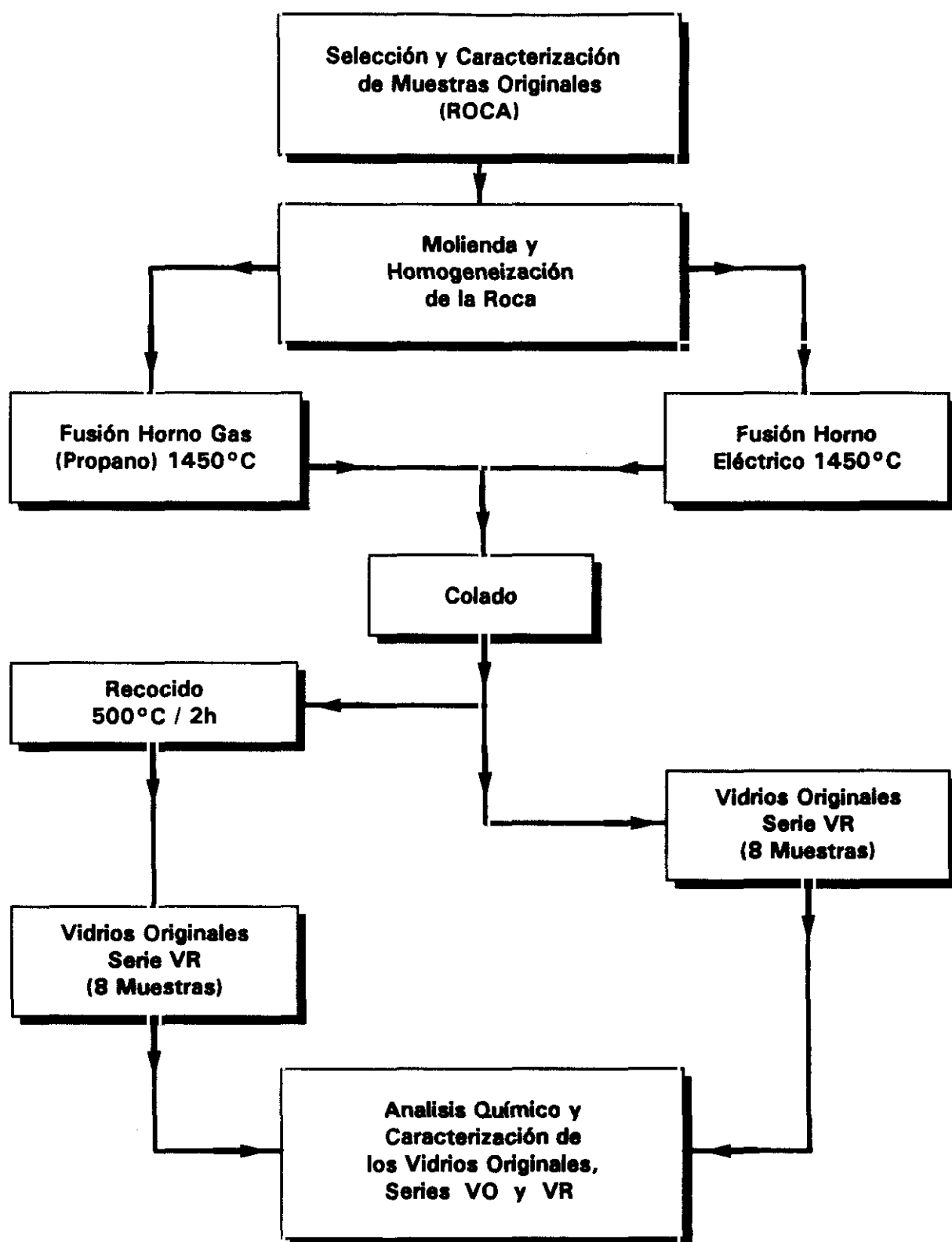


Fig.10.- Diagrama de flujo que muestra el proceso seguido para obtener las dos series de vidrios originales.

La fusión de las rocas, se ha realizado en dos tipos de hornos: 1º) un horno de gas alimentado con un mechero de propano y, 2º) un horno eléctrico vertical superkanthal, modelo SWEDISH AB pob 505 de alta temperatura, (1600°C), equipado con un controlador de temperatura modelo EUROTHERM 818P4.

En ambos casos se ha seguido el mismo esquema: carga de la muestra de roca molida y homogeneizada en el crisol e introducción en el horno a temperatura ambiente; calentamiento del horno a 10°C/min, hasta alcanzar la temperatura de fusión (1450°C), en la cual se ha mantenido la carga durante un tiempo de 30 minutos para conseguir una buena homogeneización y afinado del fundido. Transcurrido este tiempo, se ha procedido al "colado" del fundido sobre moldes de latón. En el caso de los vidrios obtenidos en horno de gas, se procedió, después del colado, a un tratamiento de recocido a 500°C durante al menos 2 horas para eliminar las tensiones de rotura causadas por el brusco cambio de temperatura al colar el fundido.

En ambos procesos, se han utilizado crisoles refractarios sílico-alumínicos. La cantidad de muestra fundida, ha venido determinada por la propia configuración de cada horno. Así, en el horno eléctrico, se han fundido cantidades entre 15 y 20 g por ensayo, obteniéndose unas barras de 6 x 1 x 1 cm mientras que, en el horno de gas, se han podido fundir cantidades entre 100 y 200 g consiguiéndose unas placas de aproximadamente 15 x 6 x 1 cm.

En los vidrios originales obtenidos, se han realizado análisis químicos y se han caracterizado física y tecnológicamente ya que constituyen los materiales de partida para obtener materiales vitrocerámicos, así como para conocer las diferencias químicas que se pueden producir en el proceso de fusión.

### **II.3. MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS, DE LOS VIDRIOS ORIGINALES Y DE LOS MATERIALES VITROCERÁMICOS OBTENIDOS**

#### **II.3.1.- ANÁLISIS QUÍMICO Y CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA**

De las rocas seleccionadas, se han realizado los correspondientes análisis químicos, por los métodos convencionales. Se han determinado los elementos mayoritarios, minoritarios y tierras raras por fluorescencia de Rayos-X y por Emisión de Plasma ICP en el Dpto. de Petrología y Geoquímica de la U.C.M. y por el SERVICE D'ANALYSES DU ROCHES ET MINERAUX DU C.N.R.S., (Francia). Asimismo, se han realizado también los correspondientes análisis químicos de todos los vidrios obtenidos por la fusión de las rocas en las mismas condiciones. En las TABLAS III y IV, (Capítulo III), se presentan los resultados tanto para las rocas como para los respectivos vidrios.

Por otro lado, se ha realizado el estudio petrográfico de las rocas por microscopía óptica de transmisión, (MOT), en el Dpto. de Petrología y Geoquímica de la Fac. de CC. Geológicas de la U.C.M.. Para los vidrios originales y para los materiales vitrocerámicos

resultantes de los tratamientos térmicos ensayados, el estudio de las fases minerales cristalizadas, se ha llevado a cabo por DRX, utilizando la técnica de polvo de DEBYE-SCHERRER. Se ha usado un difractómetro Philips, modelo PW 1710, con radiación  $K_\alpha$  de Cu trabajando a 40 kV y 20 mA. Para algunas muestras, se ha utilizado también un equipo Siemens DIFFRAKTOMETER D5000, con radiación  $K_\alpha$  de Cu, trabajando a 30 mA y 50 kV equipado con software propio DIFRACT/AT.

A partir de la información suministrada por los difractogramas de DRX correspondientes a los materiales obtenidos para cada par Temperatura - Tiempo, se han elaborado las curvas de Transformación - Temperatura - Tiempo (curvas TTT). Representando a continuación la relación de intensidades  $I/I_{\text{máx}}$  en función de la temperatura y el tiempo, se ha aplicado la ecuación de JOHNSON-MEHL-AVRAMI, que relaciona la velocidad de nucleación y crecimiento con la fracción de volumen de fase cristalizada y con el parámetro  $n$ , que define el tipo de crecimiento:

$$V_f = 1 - \exp \left( - \int_{t'=0}^{t'=1} g I U^n (t-t')^n dt' \right) \quad [34]$$

donde  $g$  = factor de forma;  $t'$  = tiempo de nucleación de una partícula;  $U$  = velocidad de crecimiento;  $I$  = velocidad de nucleación y  $n$  es un parámetro cuyo valor depende de la forma en que crecen los cristales, (FREIMAN *et al*, 1968). Derivando y tomando logaritmos en esta ecuación, se puede representar  $\log \log (1/1 - V_f)$  frente a  $\log t$ , con pendiente  $(n + 1)$ . De la misma manera, se puede llegar a determinar las energías de activación de la nucleación ( $E_f$ ) y de la cristalización ( $E_u$ ), (RINCÓN, 1992).

## II.3.2.- MÉTODOS TÉRMICOS

### II.3.2.1.- Determinación de la Variación de la Viscosidad

La variación que experimenta la viscosidad a lo largo del intervalo térmico por el que pasa un sólido amorfo, (vidrio), o policristalino desde temperatura ambiente hasta su fusión, es de varios órdenes de magnitud. Un material totalmente vítreo, experimenta importantes cambios estructurales cuando se somete a un proceso de cristalización. Esto se traduce en cambios en la fricción interna y en deformaciones estructurales, afectando a la viscosidad aparente del material.

La variación de la viscosidad con el tiempo y la temperatura es, pues, un valioso parámetro a considerar en los estudios cinéticos de cristalización de vidrios.

Para determinar las curvas de variación viscosidad - temperatura, se han utilizado dos métodos diferentes. El primero de ellos, denominado Microscopía de Calefacción o de Alta temperatura, (MC o HSM), es un método indirecto y consiste en someter la muestra, previamente pulverizada y prensada, a un calentamiento desde temperatura ambiente hasta temperatura de fusión. Durante el proceso, mediante una cámara fotográfica se toman fotografías que muestran la geometría de la probeta del material a medida que aumenta la temperatura, (Fig. 11).

Según sea la geometría de la probeta, se tienen cuatro puntos fijos de viscosidad, (FERNÁNDEZ NAVARRO, 1991):

- *Principio de Sinterización* o punto inicial de contracción, (disminución de la muestra, contracción de la muestra por los bordes).....10<sup>10</sup> poises.
- *Punto de Reblandecimiento* o suavización de las aristas de la probeta.....10<sup>9</sup> poises.
- *Punto de Media Bola* o adopción de forma semiesférica.....10<sup>4.5</sup> poises.
- *Punto de Fluidéz* o fusión, "mojado del soporte".....10<sup>4.2</sup> poises.

En este ensayo, se ha utilizado un microscopio de alta temperatura LEITZ-II-A-P, con probetas de muestra prensada en forma de cilindros de 2 mm de Ø y 3 mm de altura. La velocidad de calentamiento ha sido de 10°C/min. Se han realizado ensayos en las rocas originales y en los vidrios obtenidos para determinar las temperaturas de fusión en cada caso y comparar las curvas resultantes entre las rocas y sus vidrios respectivos. Se han determinado, también, los intervalos de deformación plástica y los valores del ángulo de "mojado" o contacto de los vidrios sobre el soporte de alúmina en función de la temperatura.

El segundo método, se ha aplicado sólo sobre los vidrios originales obtenidos en horno de gas , (serie VR). Este método, llamado DRAG FORCE ha sido desarrollado por WEN y BOWLES, 1989, en el Imperial College de Londres. El dispositivo experimental utilizado para las medidas se presenta en la Fig. 12.

Dicho método consiste en una versión modificada del sistema utilizado para medir la viscosidad a partir de la caída de una esfera en un fundido. En este caso, se trata de una esfera de molibdeno suspendida de una balanza electrónica en una posición fija. La balanza registra el peso aparente de la esfera junto con el cable del que está suspendida cuando es sumergida en el fundido objeto de la investigación, el cual está contenido en un crisol de molibdeno. A medida que el crisol se mueve, (arriba - abajo), a una velocidad constante, el peso aparente más la fuerza de arrastre, (D), es registrada en la balanza, la cual está ajustada a cero y controlada electrónicamente para mantenerla en posición nula bajo la carga. En cada temperatura se mide a distintas velocidades, (entre 20 - 100 mm/min), que permite dibujar una curva DF frente a velocidad. Ésta es prácticamente una línea recta, cuya pendiente está relacionada con la viscosidad aparente, a partir de la cual se calcula la viscosidad real.

**II.3.2.2.- Análisis Térmico Diferencial, (ATD).**

Esta técnica, registra las diferencias de temperatura entre la muestra objeto de estudio, rocas y vidrios originales, y un material de referencia,  $\alpha$  - alúmina calcinada, cuando ambas muestras se someten a idénticos regímenes de temperatura en un horno calentado a velocidad controlada.

En el registro obtenido o termogramas, aparecen una serie de picos cuya posición viene determinada por la composición química, estructura cristalina de la sustancia y los cambios energéticos, (efectos exotérmicos y efectos endotérmicos), debidos a las reacciones que tienen lugar, (McKENZIE, 1970).

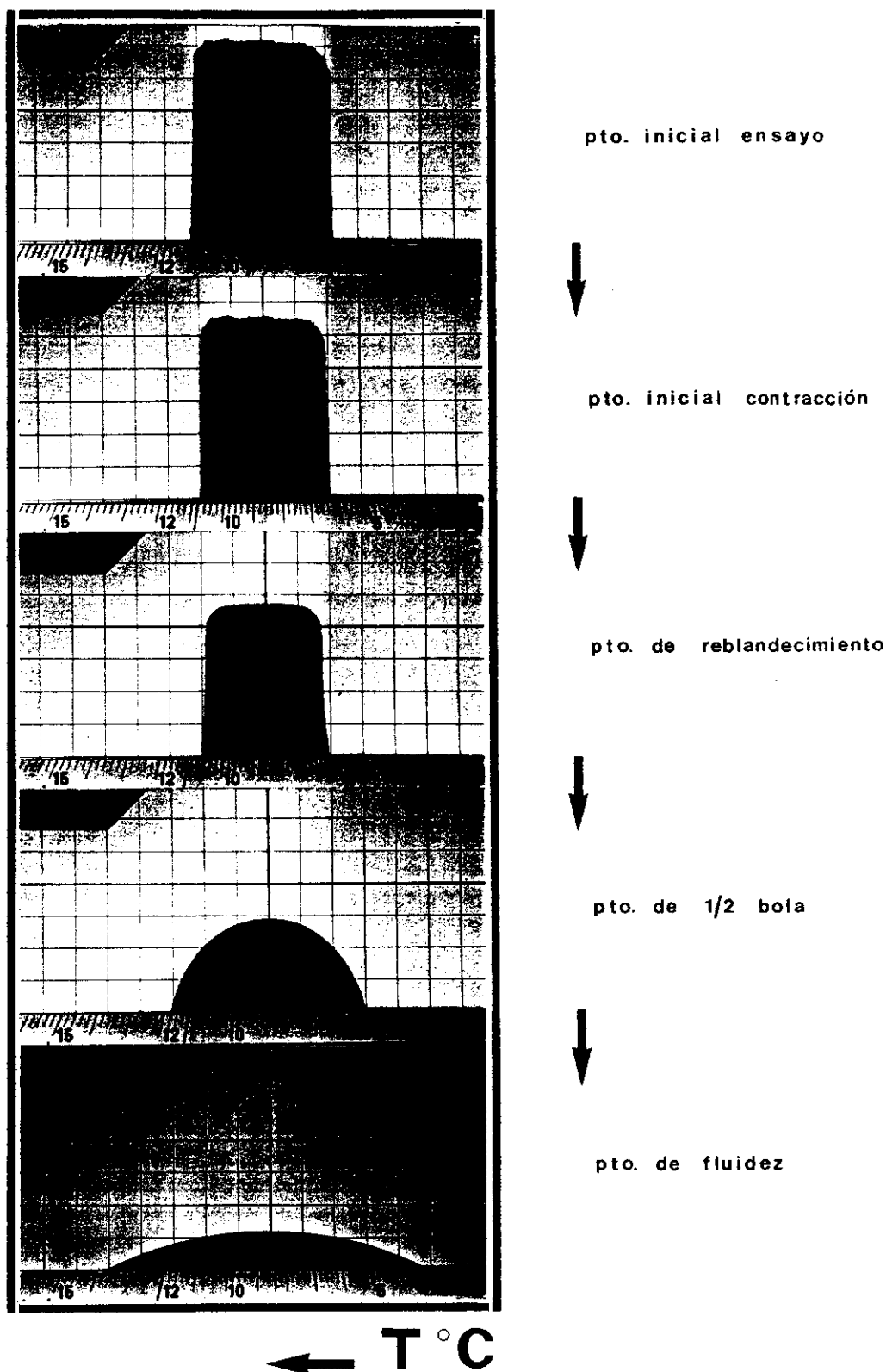


Fig. 11.- Micrografías de microscopía de calefacción, (MC o HSM), donde se muestra la distinta geometría de la probeta del material en estudio a medida que aumenta la temperatura, la cual se corresponde con cuatro puntos fijos de viscosidad, (FERNÁNDEZ NAVARRO, 1991; ver texto).



Así pues, un termograma indica a qué temperaturas tienen lugar cada uno de esos cambios energéticos, si las reacciones que los determinan transcurren con absorción o con desprendimiento de calor y, cuál es la cantidad de calor consumido o cedido por la muestra.

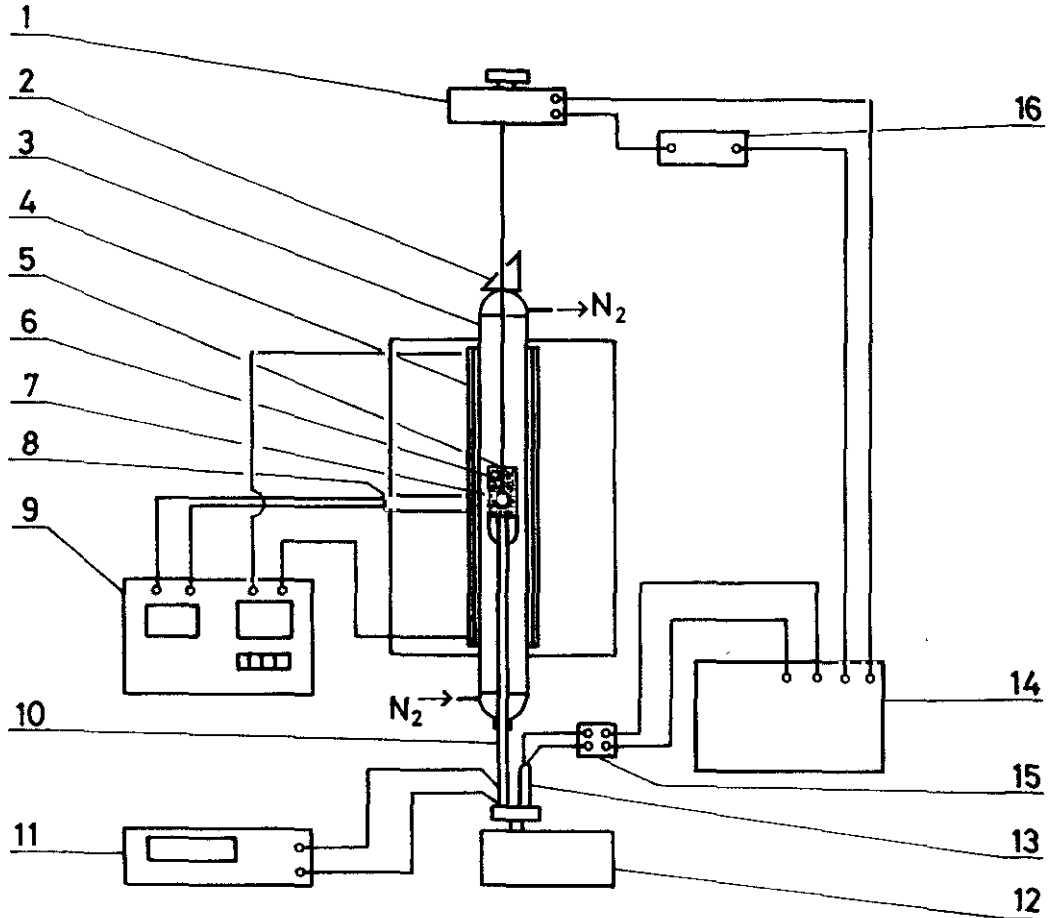


Fig. 12.- Dispositivo experimental para la determinación de la viscosidad por el método DRAG FORCE, (WEN et al, 1989). 1.- Balanza; 2.- prisma; 3.- tubo de mullita; 4.- elementos de CSi del horno; 5.- crisol; 6.- muestra fundida; 7.- bola de molibdeno; 8.- termopar; 9.- controlador de la temperatura; 10.- termopar; 11.- milivoltímetro; 12.- motor regulador del movimiento del crisol; 13.- traductor de señal; 14.- registro gráfico; 15.- traductor de señal; 16.- fuente de voltaje.

Esta técnica, es fundamental para conocer la tendencia a la desvitrificación de un vidrio, así como las temperaturas de formación de fases cristalinas, (picos exotérmicos), en el vidrio original. También, a partir de los datos obtenidos por ATD, pueden llegar a determinarse las energías de activación de las fases cristalinas en el proceso de desvitrificación de un vidrio, (MAROTTA et al, 1982).

La técnica del ATD, permite además, desarrollar métodos para estimar la habilidad de los diferentes agentes nucleantes para provocar la nucleación de una fase en el vidrio, (THAKUR et al, 1966).



Para los ensayos de ATD llevados a cabo en las rocas y en los vidrios originales obtenidos, se ha utilizado un equipo METTLER, modelo TA2. Se han usado crisoles de Pt en un horno HT, en atmósfera de aire seco, con un flujo de 7 l/h, siendo la velocidad de calentamiento de 10°C/min y la temperatura final de 1200°C, con una sesibilidad de 200 mV en toda la escala.

### **II.3.2.3.- Dilatometría**

La dilatación, es el alargamiento o ensanchamiento de un cuerpo a diferentes temperaturas. La dilatación se expresa en función del coeficiente de dilatación, ( $\alpha$ ), definido como el aumento de longitud, ( $\Delta l$ ), dividido por la longitud inicial, ( $l_0$ ), al calentar la muestra en un incremento de temperatura  $\Delta T$ .

Para la determinación del coeficiente  $\alpha$ , se ha utilizado un dilatómetro modelo ADAMEL - LHOMARGY DI - 24, con horno de carburo de silicio y, con soporte de alúmina o cuarzo, equipado con un captador de desplazamiento inductivo LVDT como sistema de medida. Los ensayos se han realizado en todos los vidrios originales obtenidos y en los vitrocerámicos seleccionados, sobre muestras prismáticas hasta una temperatura de 750°C y, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

El coeficiente de dilatación líneal  $\alpha$ , se ha considerado en el intervalo entre 20°C y 300°C según la NORMA UNE 43702-74 y UNE 43703-78 ,(< > NORMA DIN 52313-1978 y 52314-1978).

Además de la determinación de  $\alpha$ , los ensayos dilatométricos permiten establecer cuál es la  $T_g$  o (*Temperatura de Transformación vítrea*), (FERNÁNDEZ NAVARRO, 1991), y la  $T_R$  o (*Temperatura de Reblandecimiento dilatométrico*). Estos resultados, aparte de ser dos parámetros esenciales en la caracterización de un vidrio, son muy útiles pues permiten conocer o tener una idea del mecanismo de nucleación que ha predominado en los sistemas estudiados según el modelo propuesto por UHLMAN, 1972.

### **II.3.3.- ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL Y MICROANALÍTICO**

Para la caracterización microestructural de los vidrios originales y de los mateiales vitrocerámicos obtenidos, se han utilizado las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y de barrido, MET y MEB, (TEM y SEM). Ambas constituyen las técnicas más usuales para el estudio de la microestructura en materiales cerámicos, vítreos y vitrocerámicos.

La microscopía electrónica de barrido, (MEB), tiene una menor resolución que la microscopía electrónica de transmisión, (MET); pero, sin embargo, llega a profundidades de campo del orden de los 500 Å mientras que, la MET no pasa de los 10 Å. Por tanto, han de tomarse como técnicas complementarias siendo la MEB la técnica de observación más apropiada para el estudio de materiales cristalizados en fractura, mientras que la MET es la técnica idónea para visualizar y analizar separaciones de fases en vidrios debido a su elevado poder de resolución.

En los trabajos de GONZÁLEZ PEÑA, 1969; RINCÓN, 1990; KITAGORODSKI *et al*, 1964 y ALEIXANDRE *et al*, 1971, entre otros, queda de manifiesto la gran importancia de estas dos técnicas en el estudio de vidrios y materiales vitrocerámicos.

En los vidrios originales obtenidos, se han realizado estudios microestructurales por MET para la observación de la presencia o no de inmiscibilidad líquida o separación de fases. Para ello, se ha dispuesto de un microscopio electrónico ELMISKOP 51, con un voltaje de aceleración de 30 kV sobre muestras preparadas por réplica directa de carbón de la superficie de fractura fresca y atacada con HF al 2 % durante 15 s, (RINCÓN, 1984).

En la Fig. 13, se tiene el proceso seguido en la preparación de las muestras para su observación en MET.

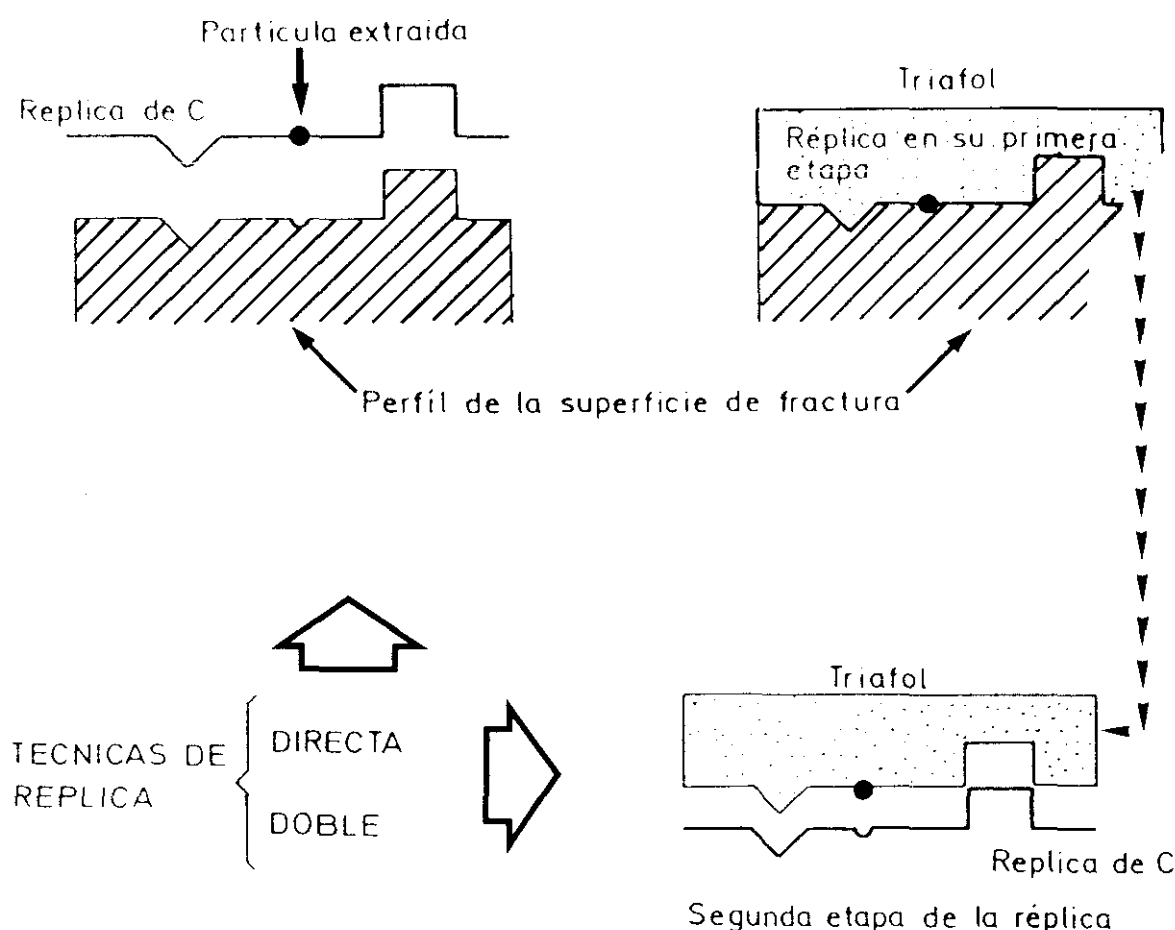


Fig. 13.- Tipos de réplicas que pueden realizarse para el estudio de superficies de fractura por microscopía electrónica de transmisión, (MET). (Tomado de RINCÓN *et al*, 1989).

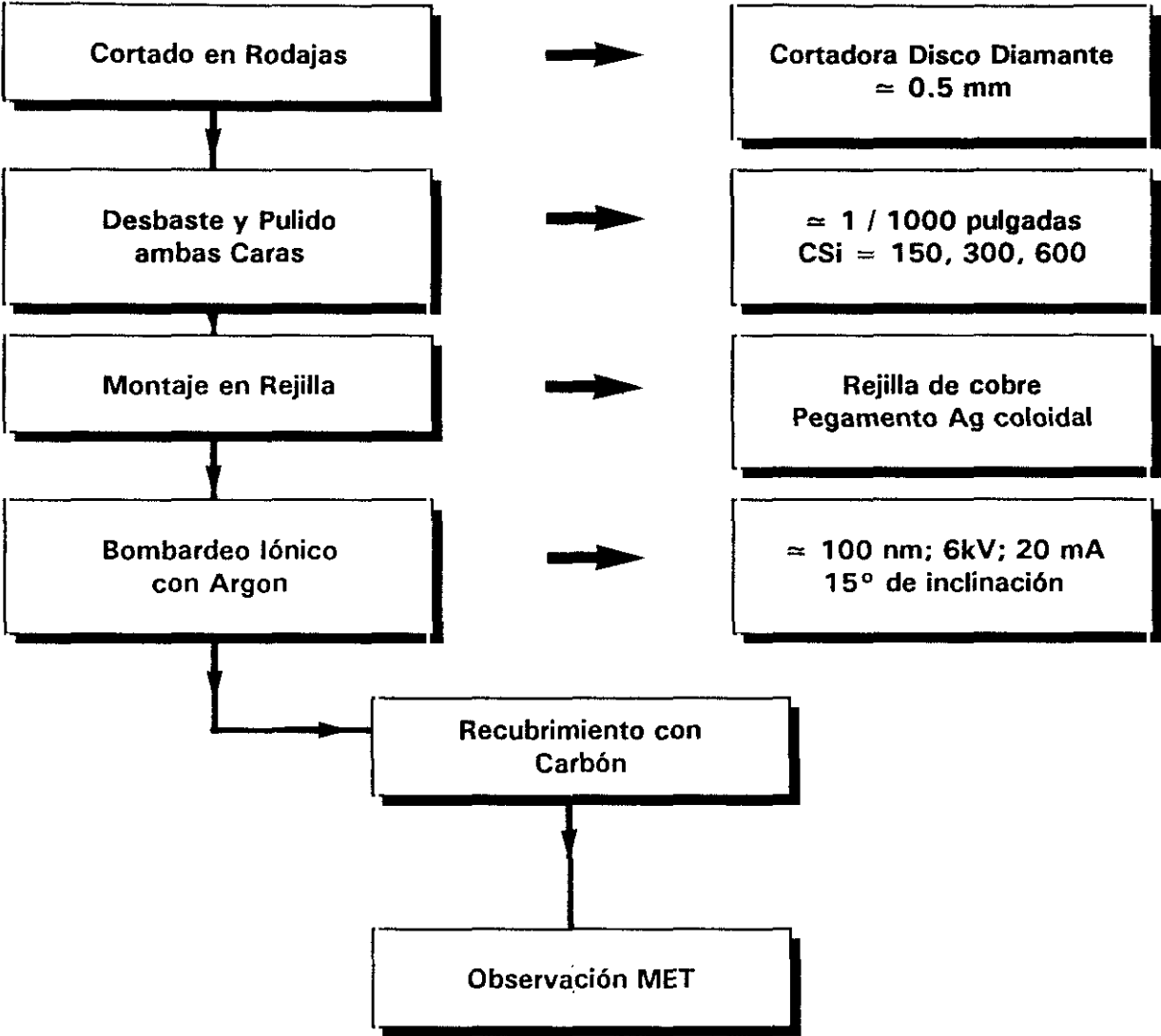


Fig. 14.- Diagrama de flujo que indica el proceso de preparación de las muestras adelgazadas por ION - THINNING para su observación por MET.

Asímismo, se ha utilizado MET para el estudio de las fases cristalinas en aquellos materiales vitrocerámicos obtenidos por vía vitrocerámica en los que, por el tamaño de los granos, no era posible su observación por MEB.

En este caso, las muestras se han preparado por el método de ION-THINNING. Este método consiste, esencialmente, en preparar una muestra directa del material adelgazada por bombardeo iónico. En la Fig. 14, se pueden seguir los pasos necesarios para la obtención de las muestras. Para ello, se ha utilizado un equipo de la firma GATAN Dual-Ion Milling, trabajando con un voltaje de aceleración de 6 kV y a 20 mA de corriente, bajo un ángulo de inclinación de 15°.

Para la observación y análisis de las láminas delgadas se ha utilizado un equipo JEOL 2000-FX, trabajando a 200 kV y que lleva incorporado un detector LINK, del Servicio

de Microscopía Electrónica de la U.C.M., así como un HITACHI - 8000 trabajando a 200 kV, con un detector EDX Kevex 8000 del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Valencia.

Por MEB, se ha estudiado la microestructura de los materiales vitrocerámicos finales. La observación se ha realizado sobre muestras directas embutidas en araldite tipo "epoxi", pulidas y metalizadas con oro en un equipo de "sputtering" EMScope, así como también sobre observación directa en fracturas frescas.

Si bien la mejor observación microestructural se hace en fracturas frescas de la muestra, la embutición en araldite y, su posterior pulido y metalización, es necesaria si se quiere realizar, además, microanálisis de las fases cristalizadas por dispersión de energías de Rayos-X, (EDX), (RINCÓN, 1982).

Se ha utilizado un microscopio electrónico ZEISS digitalizado DSM - 950 con un sistema EDX TRACOR NORTHEM ZX - II.

El programa de microanálisis utilizado ha sido el SQ, semicuantitativo con patrones internos desarrollado por TRACOR, (McCARTHY *et al*, 1981), que realiza las correcciones de número atómico, absorción y fluorescencia, (ZAF).

## **II.4.- PROPIEDADES MECÁNICAS Y MEDIDAS ELÉCTRICAS**

Por último, se explican a continuación los métodos seguidos para determinar la resistencia al desgaste por abrasión, la microdureza Vickers, ( $H_v$ ), el factor crítico de Intensidad de tensiones o Tenacidad del material, ( $K_{IC}$ ), así como la determinación de conductividades eléctricas en aquellas muestras seleccionadas y representativas de los diferentes grupos considerados.

### **II.4.1.- RESISTENCIA AL DESGASTE POR ABRASIÓN**

La resistencia al desgaste por abrasión tiene gran importancia en materiales vitrocerámicos. Se estudia siempre de manera comparativa, existiendo numerosos métodos para su evaluación, (PONTON, 1987).

En este trabajo se han realizado estos ensayos sobre los vidrios originales y sobre los materiales vitrocerámicos seleccionados, así como también sobre muestras de materiales vitrocerámicos de basaltos comercializados para su estudio comparativo, (BASALTIC - 720, factoría EUTIT, Checoslovaquia).

Se ha utilizado el método de *BOEHM*, según la NORMA DIN 51954 y 52108, preparándose plaquetas de 5 x 5 cm a una velocidad de 30 r.p.m. y, utilizando como agente abrasivo corindón, ( $Al_2O_3$ ), de 80  $\mu m$ . Los resultados se han representado gráficamente en diagramas, en los que se enfrentan la pérdida de peso acumulado frente al nº de vueltas del disco de la máquina de ensayos, siempre a la misma velocidad.

## II.4.2.- DETERMINACIÓN DE LA MICRODUREZA, $H_v$ , Y DEL FACTOR DE INTENSIDAD DE TENSIONES, $K_{IC}$

La microdureza,  $H_v$ , es la resistencia a la formación de huellas localizadas en una superficie por un indentador normalizado de una geometría determinada, (puntas de pirámides de diamante tipo Vickers), en unas condiciones también normalizadas, (FERNÁNDEZ NAVARRO, 1991).

En la Fig. 15, se muestra una micrografía donde se observa el aspecto típico de las huellas producidas por punta de diamante Vickers sobre la superficie del material y las microfisuras que aparecen como consecuencia de la indentación.

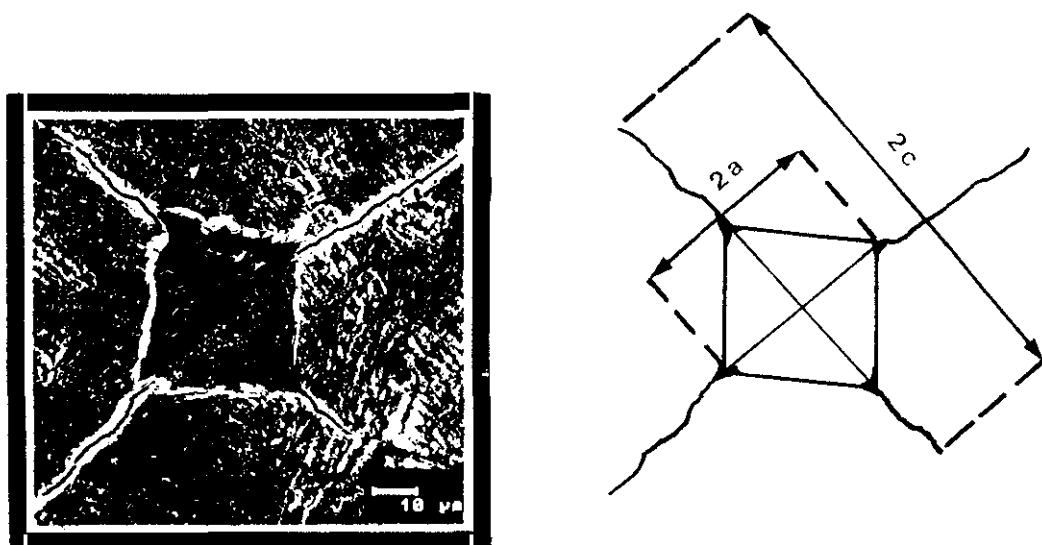


Fig. 15.- a) Micrografía de una indentación Vickers; b) esquema de la misma indentación donde se especifican los parámetros a y c. (Ver texto).

Para la determinación de la microdureza, se han realizado los ensayos, en los vidrios originales y en los materiales vitrocerámicos seleccionados, por el método de indentación Vickers, calculando el valor de  $H_v$  a partir de la siguiente expresión:

$$H_v = 0,47 \frac{P}{a^2} \cdot 9,8 \times 10^3 \text{ (GPa)} \quad [35]$$

donde  $p$  = carga aplicada y  $a$  = radio de la indentación.

Para calcular el valor del factor crítico de intensidad de tensiones  $K_{IC}$ , o lo que es lo mismo la tenacidad del material, se ha aplicado, también, la técnica de indentación, Vickers, (RINCÓN et al, 1985; FERNÁNDEZ NAVARRO, 1991), utilizando un microdurómetro modelo LECO con punta de diamante Vickers de  $136^\circ$  de ángulo entre

caras. La fórmula aplicada para el cálculo de la  $K_{IC}$ , es la ecuación de EVANS, (EVANS *et al*, 1976):

$$K_{IC} = 0,048 \left( \frac{c}{a} \right)^{-1,32} \left( \frac{E}{H_v} \right)^{0,4} H_v \sqrt{a} \quad [36]$$

donde  $H_v$  = microdureza;  $E$  = módulo de Young calculado por indentación Knoop, (MARSHALL *et al*, 1982), cuyo valor viene dado por la expresión  $H/E = -2,222 b'/a' + 0,312$ , donde  $b'$  y  $a'$  son los radios de la indentación Knoop;  $c$  = longitud de la grieta y  $a$  = radio de la indentación Vickers, (ver Fig. 15).

Las muestras en las que se realizaron los ensayos de indentaciones Vickers para el cálculo de  $H_v$  y de  $K_{IC}$ , fueron sometidas a una carga  $p = 1$  kg durante 15 s.

#### II.4.4.- MEDIDAS ELECTRICAS: CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

Por último, en aquellos vidrios y materiales vitrocerámicos seleccionados, se han realizado medidas de conductividad eléctrica entre 250°C y 700°C, tomando datos cada 50°C, en condiciones de subida y bajada de temperatura en condiciones atmosféricas normales. Se han preparado probetas prismáticas de dimensiones variables con espesores entre los 0.05 y 0.1 cm, dependiendo de las muestras. La fabricación del electrodo, se ha realizado mediante la vaporización directa de oro sobre ambas caras de las muestras con un equipo "sputtering" EMSCOPE, durante un tiempo total de 50 min a intervalos de 5 en 5 min.

El equipo utilizado, ha sido una INTERFASE ELECTROQUIMICA 1286 SOLARTRON, trabajando como potencióstato con un generador analizador de señales alternas 1255 HF SOLARTRON asociado. Los espectros se obtuvieron en el intervalo de frecuencias entre  $10^{-1}$  y  $10^5$  Hz. Se ha utilizado un horno eléctrico especial diseñado para este tipo de ensayos con termopar de Cr - Al y controlador de temperatura tipo EUROTHERM 818P4.

Para la evaluación de los datos y el cálculo de conductividades se ha dispuesto de SOFTWARE desarrollado en el Instituto de Cerámica y Vidrio por la Dra. C. PASCUAL. También, se ha utilizado el programa EQUIVALENTE CIRCUIT, (EQUIVCRT.PAS), desarrollado por B. A. BOUKAMP, (BOUKAMP, 1988/89) para buscar el ajuste y circuito equivalente más adecuado a cada una de las muestras estudiadas. Los datos de conductividades se han representado gráficamente frente a  $1/T$  ( $^{\circ}K^{-1}$ ), (representación de ARRHENIUS), a partir de cuyas gráficas se ha determinado la energía de activación del proceso de conducción en cada caso.

Asimismo, la determinación de conductividades a partir de los diagramas de Impedancias, ha permitido visualizar, durante los ensayos llevados a cabo, distintos procesos y cambios microestructurales en los vidrios originales. Estos resultados obtenidos en los vidrios junto con las determinaciones hechas en los vitrocerámicos, ha permitido establecer un modelo de conducción electrónica para este tipo de materiales.



### **III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

#### **III.1.- CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS**

##### **III.1.1.- PETROGRAFÍA Y ESTUDIO GEOQUÍMICO DE LAS MUESTRAS**

La petrografía de las muestras seleccionadas es muy sencilla. De las ocho muestras estudiadas, siete se clasifican como basaltos (s.l.) y una como una traquita. En la TABLA III, se resumen sus principales características petrográficas. Asimismo, en la *Lámina 1* se muestran los distintos aspectos que presentan estas rocas al microscopio óptico.

Los basaltos, son casi todos ellos plagioclásicos - piroxénicos o piroxénicos - plagioclásicos dependiendo de la abundancia relativa de ambos minerales. Son afaníticos o presentan no demasiados fenocristales de piroxeno y/o plagioclase. En general todos presentan una matriz microcristalina con zonas más criptocristalinas o vítreas. Los constituyentes de la matriz son los mismos, es decir, piroxenos, plagioclase y gran abundancia de opacos principalmente magnetita e ilmenita. Estos también pueden aparecer como microfenocristales. Todos presentan textura holocristalina y, cuando abundan la plagioclase pueden presentar textura traquítica.

Sólo en dos casos, muestras FT1 y LZ11, se presentan también olivinos, tanto en fenocristales como en la matriz. En general están muy alterados, con formas alotriomorfas muy corroídos en los bordes de grano.

Los piroxenos son de naturaleza principalmente augítica. Pueden estar maclados, con macla en reloj de arena (muestra GC02), fracturados y zonados. Tienen hábitos prismáticos con formas alotriomorfas, subidiomorfas y también formas idiomorfas. Pueden aparecer, junto con la plagioclase, dando texturas glomeroporfídicas.

La plagioclase es muy abundante en las muestras LG16, GC02 y en las dos muestras de Tenerife, TF1 y TF2. Se presenta en fenocristales maclados polisintéticamente con hábito tabular idiomorfo. Junto con los opacos es el constituyente mayoritario de la matriz, destacando en algunos casos como microlitos casi siempre orientados.

En general son basaltos muy vacuolares con un grado de alteración variable dependiendo de la muestra.



**Lámina 1.-** Aspecto de las rocas seleccionadas al microscopio óptico, (MOT), con nícoles paralelos:

**Foto a).-** Muestra HI06. Basalto piroxénico - plagioclásico afanítico. (Isla de El Hierro).

**Foto b).-** Muestra LG16. Basalto plagioclásico. (Isla de La Gomera).

**Foto c).-** Muestra TF1. Basalto plagioclásico - piroxénico. (Isla de Tenerife).

**Foto d).-** Muestra TF2. Basalto plagioclásico - piroxénico. (Isla de Tenerife).

**Foto e).-** Muestra GC02. Basalto plagioclásico - piroxénico. (Isla de Gran Canaria).

**Foto f).-** Muestra GC19. Traquita. (Isla de Gran Canaria).

**Foto g).-** Muestra FT1. Basalto olivínico - piroxénico. (Isla de Fuerteventura).

**Foto h).-** Muestra LZ11. Basalto piroxénico - plagioclásico con olivino. (Isla de Lanzarote)

*(Ver TABLA III, para la descripción petrográfica y clasificación geoquímica de las distintas muestras).*

# LÁMINA 1

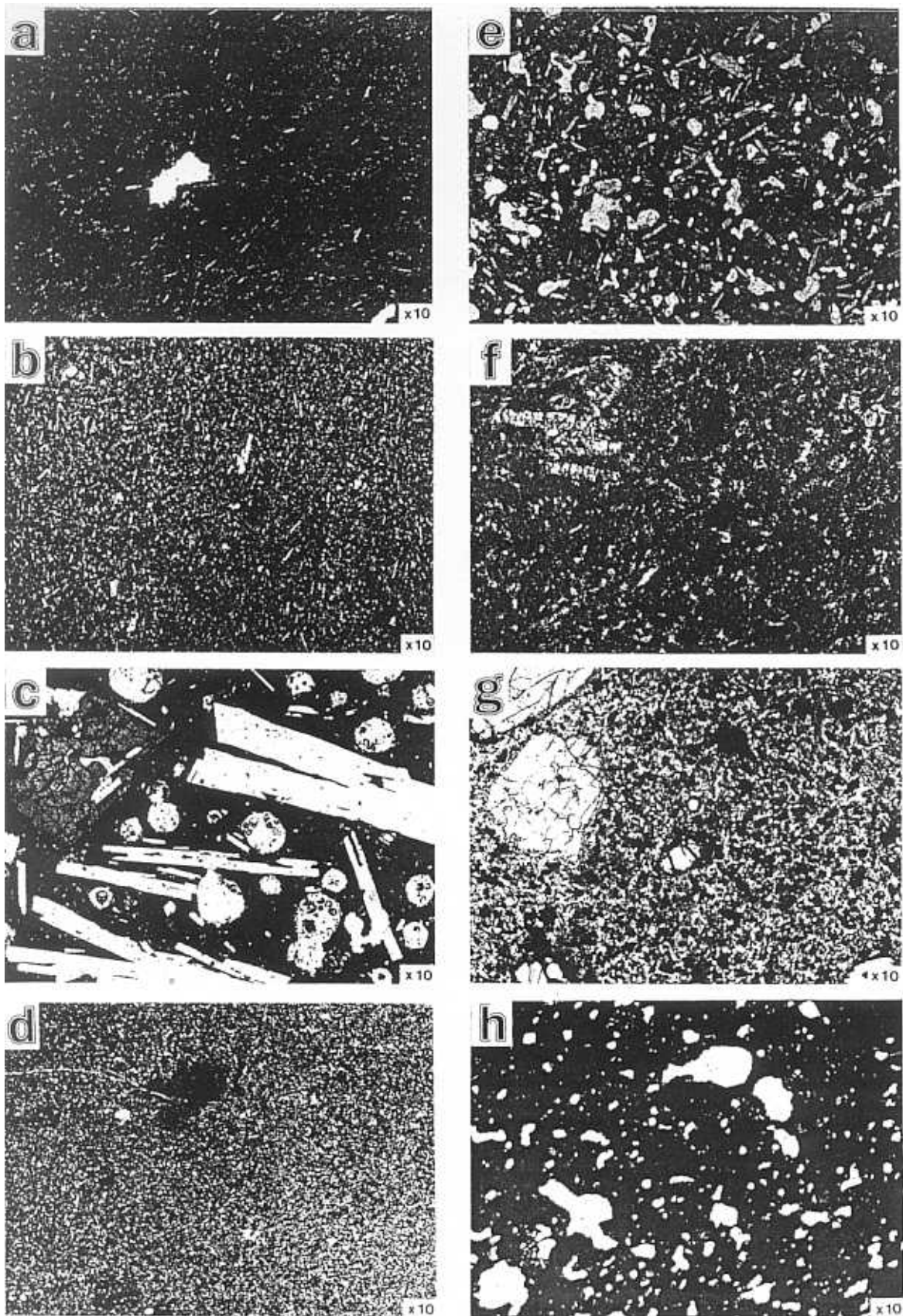




TABLA III.- CARACTERÍSTICAS PETROGRÁFICAS Y GEOQUÍMICAS DE LAS MATERIAS PRIMAS (ROCAS) Y DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS

MUESTRA	PETROGRAFÍA	Nº s.q.	TAS ROCAS	VIDRIOS OBTENIDOS (*)	Nº s.q.	TAS VIDRIOS
HI06 EL HIERRO	basalto afanítico plg-px mtx.microcrist.	1	Tefrita (sod) (Ol + Ne nor) G.Subsaturado	VOHI06	9	Tefrita (pot) (Ol + Ne nor) G.Subsaturado
				VRHI06	17	Tefrita (sod) (Ol + Ne nor) G.Subsaturado
LG16 LA GOMERA	basalto plg microfenocrist. plg mtx.microcrist.	2	Traquiandesita Basáltica(sod)(Ol + Ne nor) G.Subsaturado	VOLG16	10	Traquibasalto(sod) (Q + Hy nor) G.Sobresaturado
				VRLG16	18	Traquiandesita(sod) (Ol + Ne nor) G.Subsaturado
TF1 TENERIFE	basalto plg-px fenocrist.plg + px mtx.microcrist.	3	Tefrita (pot) (Ol + Ne nor) G.Subsaturado	VOTF1	11	Tefrita (pot) (Ol + Ne nor) G.Subsaturado
				VRTF1	19	Tefrita (pot) (Ol + Ne nor) G.Subsaturado
TF2 TENERIFE	basalto plg-px + ol fenocrist. plg + px y ol mtx.microcrist.	4	Tefrita (sod) (Ol + Ne nor) G.Subsaturado	VOTF2	12	Tefrita (sod) (Ol + Ne nor) G.Subsaturado
				VRTF2	20	Tefrita (sod) (Ol + Ne nor) G.Subsaturado
GC02 GRAN CANARIA	basalto plg-px fenocrist. plg + px mtx.alterada	5	Fonotefrita (sod) (% CO <sub>2</sub> > 0.5) (Ol + Ne nor) G.Subsaturado	VOGC02	13	Fonotefrita-Tefrita (Ol + Ne nor) G.Subsaturado
				VRGC02	21	Fonotefrita (Ol + Ne nor) G.Subsaturado
GC19 GRAN CANARIA	traquita fenocrist. de sanidina mtx.muy alterada	6	Fonolita (sod) (Ne nor) G.Subsaturado	VOGC19	14	Latita (pot) (Q + Hy nor) G.Sobresaturado
				VRGC19	22	Fonolita (sod) (Ol + Ne nor) G.Subsaturado
FT1 FUERTEVENTURA	basalto olivínico fenocrist. de ol mtx.microcrist.	7	Basalto Subalcalino (Hy + Ol nor.) G.Saturado	VOFT1	15	Basalto Subalcalino (pot)(Q + Hy nor) G.Sobresaturado
				VRFT1	23	Basalto Subalcalino (pot)(Hy + Ol nor) G.Saturado
LZ11 LANZAROTE	basalto px-plg fenocrist.px + plg mtx.criptocrist.	8	Basalto Subalcalino (Hy + Ol nor.) G.Saturado	VOLZ11	16	Basalto Subalcalino (pot)(Q + Hy nor) G.Sobresaturado
				VRLZ11	24	Basalto Subalcalino (sod)(Hy + Ol nor) G.Saturado

Nº s.q., indica número de análisis químico en las TABLAS IV y V. Plg = plagioclasa; px = piroxeno; ol / Ol = olivino; microfenocrist. = microfenocristales; fenocrist. = fenocristales; mtx = matriz; TAS = Clasificación Total Alcalis - Sílice según Le BAS et al, 1986; (sod) = sódico; (pot) = potásico; nor = normativo; Hy = hyperstena; G. = grupo; (\*) vidrios serie VO = obtenidos en atmósfera oxidante; vidrios serie VR = obtenidos en atmósfera reductora, (ver texto).

En cuanto a la traquita, presenta fenocristales de sanidina englobados en una matriz microcristalina de lo mismo. El % de fenocristales es muy bajo, presentando un fuerte grado de alteración.

En las TABLAS IV y V, se presentan los análisis químicos de los elementos mayores, menores y T.R. para las rocas seleccionadas y los vidrios originales obtenidos. Se indican también los valores del Índice de Oxidación (IOX) y la composición mineralógica normativa.

Ya que los vidrios obtenidos por la fusión de las rocas seleccionadas constituyen realmente los materiales de partida de este trabajo, se hace necesario un estudio comparativo del quimismo entre éstas y aquellos para controlar qué diferencias analíticas se presentan y su grado de influencia en los tratamientos posteriores.

Aunque estas diferencias analíticas no son especialmente divergentes, sí son, en determinados casos, significativas ya que pueden influir en los procesos de desvitrificación de los vidrios. Estas diferencias se ponen de manifiesto en el grado de saturación, cuyos efectos se observan ya en la aparición de unas u otras fases minerales normativas.

La relación  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , es decir el Índice de Oxidación (IOX) y la volatilización de álcalis, van a proporcionar un mayor grado de saturación en los vidrios, mientras la pérdida de volátiles tiene un efecto contrario. Las variaciones en estos elementos son las más relevantes y sus efectos son objeto de estudio y discusión posterior.

En la *Fig. 16 a) y b)*, se representa la correlación de los contenidos en óxidos entre las rocas y los vidrios.

En general, puede decirse que en los vidrios de la serie VO, (fusión en horno eléctrico), las variaciones son mayores que en los vidrios de la serie VR, (fusión en horno de gas). Estos últimos se comportan de forma muy similar a las rocas de las que proceden.

Las variaciones que se observan en los contenidos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , más dispersos en los vidrios VO, probablemente son debidos a procesos de difusión entre el fundido y el crisol, de tipo silico - aluminoso, durante la fusión.

Los contenidos en óxidos como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  son prácticamente los mismos, situados cercanos o sobre la diagonal, la cual representa la no variación entre el contenido en las rocas y el contenido en los vidrios. De todas formas, se sigue manteniendo que los valores obtenidos para los vidrios VO son algo más dispersos que en el caso de los vidrios VR.

Otro hecho significativo que puede concluirse, es que la pérdida en el contenido de un óxido durante el proceso de fusión, es tanto mayor cuanto mayor es su contenido en la roca.

Exceptuando los casos de la  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los óxidos que presentan una mayor variación en sus contenidos son los álcalis, principalmente el  $\text{Na}_2\text{O}$ ; los volátiles ( $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_3$ ) y la pérdida al fuego ( $\text{P.F.} = \text{H}_2\text{O} + \text{otros volátiles}$ ). Por último, la relación  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ , la cual depende del horno utilizado para la fusión y cuyos efectos son los que más influyen en el comportamiento posterior de los vidrios.

TABLA IV.- ANÁLISIS QUÍMICOS Y NORMA C.I.P.W. DE LAS MATERIAS PRIMAS (ROCAS), (\*)

ROCA	H106	LG16	TF1	TF2	GC02	GC18	FT1	LZ11
NUM	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	45,73	49,17	45,34	45,09	44,85	56,07	44,92	49,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,33	17,38	15,76	16,54	14,71	20,28	11,86	13,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10	4,87	5,47	4,97	5,84	2,10	3,85	3,02
FeO	8,09	4,77	6,26	6,23	3,44	0,39	9,23	7,63
MnO	0,19	0,22	0,16	0,20	0,17	0,30	0,16	0,13
MgO	4,79	3,17	5,05	4,67	3,72	0,16	10,21	9,08
CaO	10,00	8,00	9,85	9,78	8,19	0,81	10,60	9,21
Na <sub>2</sub> O	4,49	5,16	3,75	4,58	4,73	8,41	2,12	3,04
K <sub>2</sub> O	2,00	2,02	2,27	1,46	3,84	5,69	0,63	0,61
TiO <sub>2</sub>	3,82	2,58	3,42	3,47	3,39	0,25	3,35	2,33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,08	0,97	0,81	0,98	0,98	0,17	0,40	0,44
CO <sub>2</sub>	0,10	0,19	0,11	0,13	1,34	0,33	0,18	0,31
SO <sub>3</sub>	0,04	0,04	0,07	0,05	0,04	0,05	0,02	0,02
P.F.	0,45	1,02	1,26	1,27	4,25	5,05	2,55	0,58
TOTAL	100,21	99,56	99,58	99,43	99,42	100,06	99,88	99,68
IOX*	0,36	0,92	0,79	0,72	1,63	4,66	0,38	0,36

Or	11,82	11,94	13,41	8,57	22,69	33,62	3,72	3,60
Ab	19,15	35,95	20,19	24,35	19,74	38,21	17,94	25,72
An	18,51	18,31	19,47	20,30	7,57	0,79	20,44	21,29
Ne	10,21	4,18	6,25	7,80	10,99	17,85	-	-
Fe-Di	6,01	0,97	1,87	2,14	-	-	5,15	3,67
Mg-Di	12,98	9,93	16,58	14,47	14,15	0,02	17,60	12,03
Fe-Hy	-	-	-	-	-	-	2,32	5,26
Mg-Hy	-	-	-	-	-	-	6,91	15,04
Fe-Ol	2,43	0,28	0,49	0,65	-	-	2,68	0,54
Mg-Ol	4,14	2,31	3,42	3,45	1,89	0,27	7,26	1,40
Mt	4,49	7,06	7,93	7,21	1,82	1,51	5,58	4,38
Hm	-	-	-	-	4,59	1,08	-	-
Ilm	7,25	4,90	6,50	6,59	6,44	0,47	6,36	4,42
Ap	2,50	2,25	1,88	2,27	2,27	0,39	0,93	1,02
Cc	0,23	0,43	0,25	0,30	3,06	0,75	0,41	0,70
FEMG	0,29	0,08	0,09	0,11	-	-	0,20	0,21

(\*).- Análisis realizados en el Dpto. de Petrología y Geoquímica de la U.C.M. y por el SERVICE D'ANALYSES DES ROCHES ET MINERAUX DU C.N.R.S. (Francia). NUM: 1.- basalto afanítico; 2.- basalto plg; 3.- basalto plg - px; 4.- basalto plg - px; 5.- basalto plg - px; 6.- traquita; 7.- basalto ol - px; 8.- basalto px - plg - ol. (Ver TABLA III, características petrográficas). IOX\*.- Índice de Oxidación calculado a partir de los datos analíticos obtenidos. ZONAS SOMBREADAS.- Indican los valores normativos más significativos o la aparición de minerales normativos específicos.

TABLA IV (cont).- ANÁLISIS QUÍMICOS Y NORMA C.I.P.W. DE LOS VIDRIOS. (SERIE VO), (\*)

VIDRIO	VOHIO6	VOLG16	VOTF1	VOTF2	VOGC02	VOGC19	VOFT1	VOLZ11
NUM	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO <sub>2</sub>	45,79	50,06	45,98	45,65	48,17	59,67	47,62	49,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,96	18,21	16,14	16,86	16,56	23,48	15,78	14,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,95	7,30	9,22	8,50	7,27	1,62	8,80	8,07
FeO	2,84	2,52	2,96	3,24	2,42	1,10	3,33	2,77
MnO	0,17	0,22	0,16	0,20	0,17	0,28	0,14	0,13
MgO	4,73	3,17	5,16	4,73	3,92	0,51	8,96	8,80
CaO	9,50	8,10	10,00	10,05	8,58	0,96	9,53	9,00
Na <sub>2</sub> O	3,59	4,25	3,37	4,22	4,08	6,41	1,77	2,82
K <sub>2</sub> O	1,83	1,95	2,11	1,43	3,58	4,92	0,78	0,71
TiO <sub>2</sub>	3,75	2,52	3,41	3,47	3,49	0,29	2,91	2,27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,06	1,00	0,83	1,02	1,06	0,20	0,40	0,44
CO <sub>2</sub>	0,12	0,11	0,09	0,11	0,10	0,09	0,12	0,11
SO <sub>3</sub>	0,04	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
P.F.	0,18	0,13	0,12	0,17	0,02	-	-	0,13
TOTAL	99,51	99,55	99,58	99,66	99,48	99,55	100,16	99,66
IOX*	2,84	2,61	2,80	2,36	2,70	1,33	2,38	2,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> #	3,11	4,84	2,51	5,06	6,02	2,36	3,41	2,93
FeO#	8,10	4,74	6,30	6,34	3,55	0,44	8,18	7,40

Q	-	0,66	-	-	-	1,22	4,41	4,34
Or	10,81	11,52	12,47	8,45	21,15	29,07	4,61	4,20
Ab	29,01	35,96	23,87	26,70	24,47	54,23	14,98	22,17
An	24,77	24,86	22,69	22,82	16,31	2,89	32,82	26,15
Na	0,74	-	2,51	4,88	5,44	-	-	-
Mg-Di	10,34	6,30	16,29	15,32	12,91	-	8,63	11,62
Fe-Hy	-	-	-	-	-	0,72	-	-
Mg-Hy	-	4,97	-	-	-	1,99	18,31	16,53
Mg-Ol	4,89	-	3,71	3,28	2,65	-	-	-
Mt	-	1,54	0,18	1,04	-	2,35	2,76	2,77
Hm	8,95	6,24	9,10	7,78	7,27	-	6,90	6,16
Ilm	6,36	4,79	6,48	6,59	5,47	0,55	5,53	4,31
Ap	2,46	2,32	1,92	2,36	2,46	0,46	0,93	1,02
C	-	-	-	-	-	6,56	-	-
Prwek	0,66	-	-	-	1,03	-	-	-
Co	0,27	0,25	0,20	0,25	0,23	0,20	0,27	0,25
FEMG	-	-	-	-	-	0,30	-	-

(\*).- Análisis realizados en el Dpto. de Petrología y Geoquímica de la U.C.M. y por el SERVICE D'ANALYSES DES ROCHES ET MINERAUX DU C.N.R.S., (Francia). Serie VO: vidrios obtenidos por fusión en horno eléctrico (atmósfera oxidante) de las rocas. Cada vidrio está nombrado con las siglas VO seguidas del nombre dado a la roca de partida correspondiente, (ver TABLA III y TABLA IV -ROCAS-). IOX\*.- Índice de Oxidación calculado a partir de los datos analíticos obtenidos. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>#.- Corregido suponiendo un Índice de Oxidación igual al de la roca primitiva correspondiente. FeO#.- Corregido suponiendo un Índice de Oxidación igual al de la roca primitiva correspondiente. ZONAS SOMBRADAS.- Indican los valores normativos más significativos o la aparición de minerales normativos específicos.

TABLA IV (cont).- ANALISIS QUIMICOS Y NORMA C.I.P.W. DE LOS VIDRIOS (SERIE VR), (\*)

VIDRIO	VRH106	VRLG16	VRTF1	VRTF2	VRGC02	VRGC19	VRFT1	VRLZ11
NUM	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO <sub>2</sub>	45,45	50,00	48,07	45,78	47,84	58,54	46,32	50,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,28	17,83	16,23	16,85	15,66	21,03	12,48	13,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,39	1,28	2,83	2,36	1,77	0,95	1,40	0,70
FeO	9,87	8,16	8,72	8,71	7,46	1,81	11,64	9,86
MnO	0,19	0,22	0,17	0,20	0,17	0,30	0,15	0,14
MgO	4,74	3,12	5,07	4,69	3,83	0,17	10,17	9,36
CaO	10,05	8,48	10,23	10,11	9,03	0,96	10,91	9,58
Na <sub>2</sub> O	4,29	5,07	3,66	4,48	4,92	8,57	2,04	2,97
K <sub>2</sub> O	1,97	1,98	2,20	1,45	4,00	5,65	0,64	0,63
TiO <sub>2</sub>	3,85	2,56	3,44	3,49	3,52	0,27	3,42	2,32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,10	1,03	0,83	1,02	1,08	0,19	0,44	0,44
CO <sub>2</sub>	0,14	0,11	0,09	0,08	0,09	0,07	0,08	0,07
SO <sub>3</sub>	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
P.F.	0,26	-	0,09	0,14	0,11	0,11	0,02	0,06
<b>TOTAL</b>	<b>99,62</b>	<b>99,66</b>	<b>99,65</b>	<b>99,41</b>	<b>99,50</b>	<b>98,63</b>	<b>99,72</b>	<b>99,69</b>
<i>IOX*</i>	0,13	0,14	0,29	0,24	0,21	0,47	0,11	0,10
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>#</i>	3,17	4,96	5,51	5,03	6,08	2,45	3,91	3,06
<i>FeO#</i>	8,27	4,85	6,31	6,31	3,58	0,46	9,38	7,74

Or	11,64	11,70	13,00	8,57	23,64	33,39	3,78	3,72
Ab	17,31	31,93	17,62	21,42	12,23	39,98	17,26	25,13
An	19,36	19,51	21,37	21,59	8,84	2,24	23,01	21,54
Ne	10,29	5,94	7,23	8,93	15,93	17,62	-	-
Fe-Di	8,29	6,72	6,96	6,88	8,84	0,62	7,63	6,33
Mg-Di	10,23	5,92	12,13	10,65	14,34	0,11	14,93	12,12
Fe-Hy	-	-	-	-	-	-	2,87	4,95
Mg-Hy	-	-	-	-	-	-	4,90	8,26
Fe-Ol	5,07	5,05	3,56	3,86	1,58	1,79	6,12	4,34
Mg-Ol	4,95	3,52	4,91	4,43	2,02	0,26	9,47	6,60
Mt	2,02	1,86	4,10	3,42	2,57	1,38	2,03	1,01
Hrn	-	-	-	-	-	-	-	-
Itm	7,31	4,86	6,53	6,63	6,68	0,51	6,50	4,41
Ap	2,55	2,39	1,82	2,36	2,50	0,44	1,02	1,02
Cc	0,32	0,25	0,20	0,18	0,20	0,16	0,18	0,16
FEMG	0,41	0,50	0,33	0,36	0,35	0,83	0,31	0,31

(\*).- Analisis realizados en el Dpto. de Petrología y Geoquímica de la U.C.M. y por el SERVICE D'ANALYSES DES ROCHES ET MINERAUX DU C.N.R.S., (Francia). Serie VR: vidrios obtenidos por fusión en horno de gas (atmósfera reductora) de las rocas. Cada vidrio está nombrado con las siglas VR seguidas del nombre dado a la roca de partida correspondiente, (ver TABLA III y TABLA IV -ROCAS-). *IOX\**.- Índice de Oxidación calculado a partir de los datos analíticos obtenidos. *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>#*.- Corregido suponiendo un Índice de Oxidación igual al de la roca primitiva correspondiente. *FeO#*.- Corregido suponiendo un Índice de Oxidación igual al de la roca primitiva correspondiente. **ZONAS SOMBREADAS**.- Indican los valores normativos más significativos o la aparición de minerales normativos específicos.



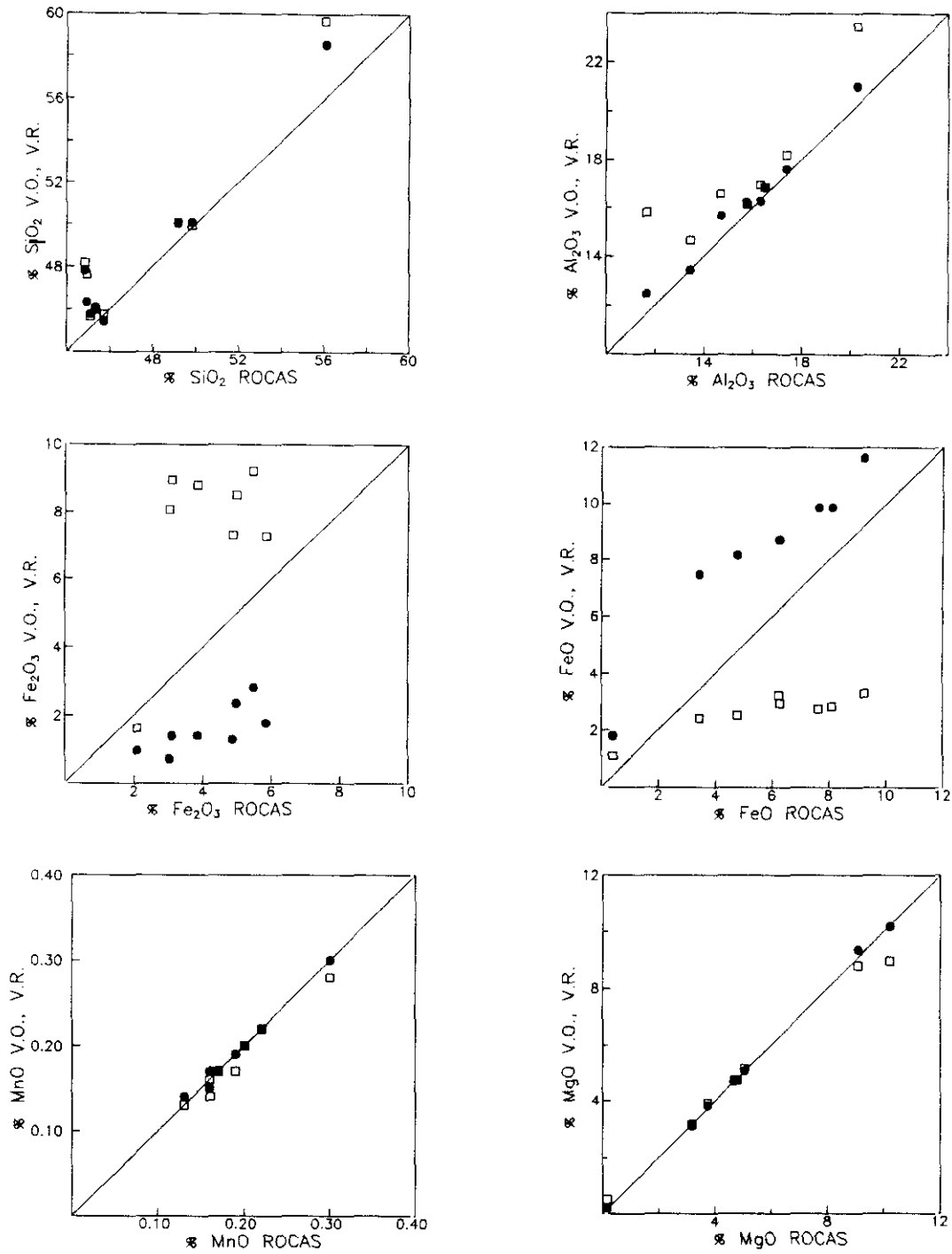


Fig. 16 a).- Correlaci3n de los contenidos en 3xidos entre las rocas de partida y las dos series de vidrios obtenidos. En abscisas, se ha representado el contenido en % en peso de los 3xidos de la roca y, en ordenadas lo mismo para los dos tipos de vidrios. ( $\square$ ).- Vidrios serie VO; ( $\bullet$ ).- Vidrios serie VR.

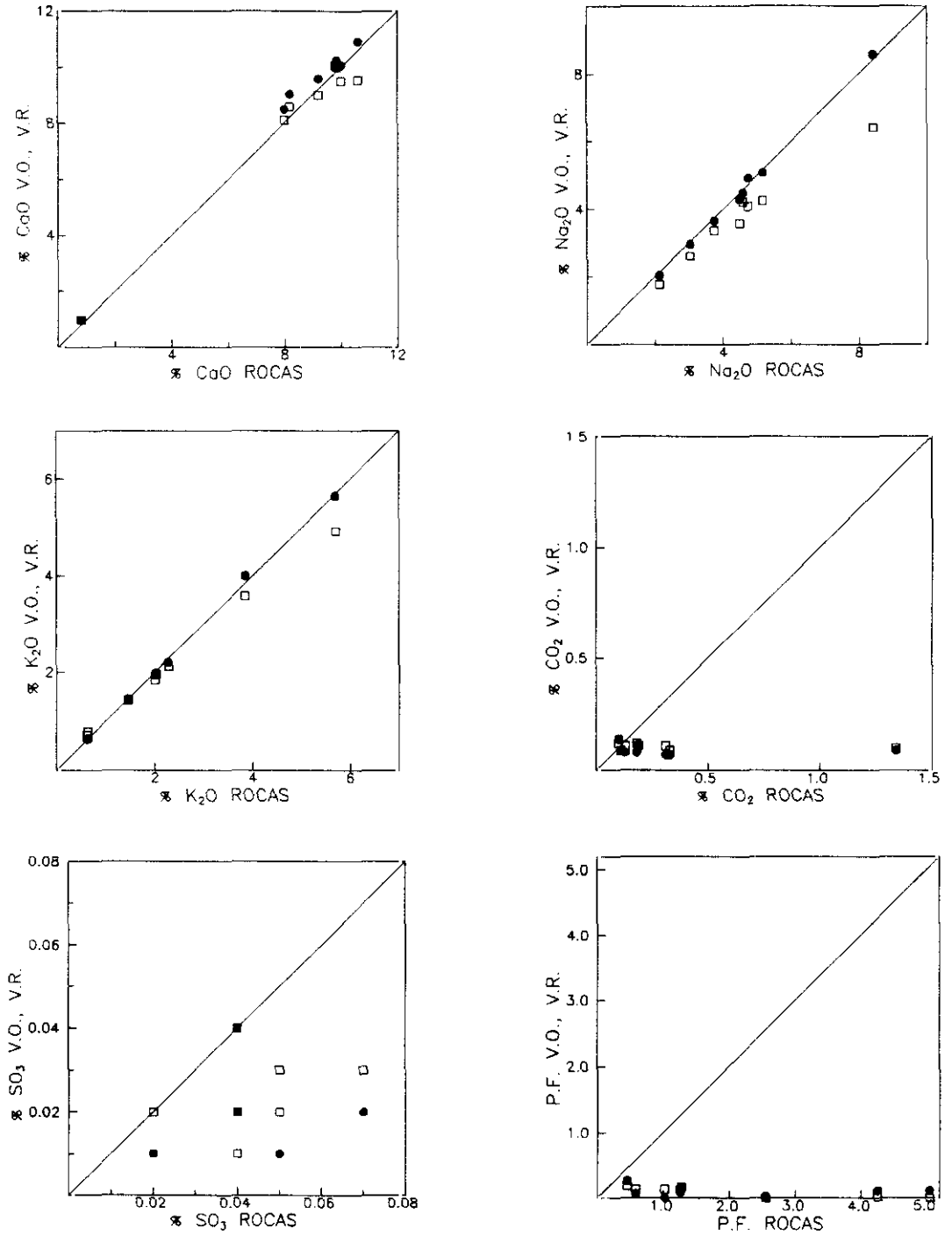


Fig. 16 b).- Correlación de los contenidos en óxidos entre las rocas de partida y las dos series de vidrios obtenidos. En abscisas, se ha representado el contenido en % en peso de los óxidos de la roca y, en ordenadas lo mismo para los dos tipos de vidrios. (□).- Vidrios serie VO; (●).- Vidrios serie VR.

**TABLA V.- ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA Y T.R., (en ppm), DE LAS MATERIAS PRIMAS (ROCAS), (\*)**

NUM	1	2	3	4	5	6	7	8
Ba	469	532	547	569	1059	78	136	177
Be	3,2	2,7	2,7	3	3	7,09	1,89	1,1
Co	26	13	31	26	19	<5	59	53
Cr	9	9	122	80	7	<5	495	394
Cu	47	32	80	44	74	17	112	84
Ga	31	22	22	22	17	30	15	21
Nb	87	128	117	97	101	298	34	33
Ni	18	9	52	15	9	<5	248	248
Rb	49	43	46	30	51	190	14	14
Sc	16,39	8,5	25,2	15,6	13,6	1,29	35,5	23,7
Sr	1290	1254	973	1098	1295	94	370	440
Th	9	11	9	9	12	31	5	6
V	241	105	259	244	286	15	313	176
Y	42	40	32	36	33	28	23	21
Zn	127	137	110	118	120	178	103	126
Zr	460	490	380	341	427	>1000	165	174
La	66,00	94,93	78,36	73,58	88,89	202,94	21,51	20,41
Ce	127,18	186,23	141,88	134,22	172,19	235,89	50,11	46,12
Nd	67,21	83,34	65,49	66,84	79,54	37,51	27,01	24,14
Sm	14,62	15,57	13,12	13,85	15,16	4,93	6,54	5,99
Eu	4,61	4,55	3,89	3,99	4,37	0,76	2,14	1,97
Gd	11,87	12,22	10,48	11,01	12,02	4,29	6,22	5,87
Dy	8,01	8,06	7,03	7,69	7,33	3,28	4,85	4,29
Er	3,23	3,57	3,13	3,32	3,00	2,77	2,08	1,84
Yb	2,35	2,81	2,32	2,59	2,08	3,87	1,52	1,32
Lu	0,31	0,37	0,31	0,32	0,25	0,58	0,21	0,19

(\*).- Análisis realizados en el Dpto. de Petrología y Geoquímica de la U.C.M. (elementos traza) y por el SERVICE D'ANALYSES DES ROCHES ET MINERAUX DU C.N.R.S, Francia, (elementos traza y T.R.). La numeración de los análisis, se corresponde con la de la TABLA IV, (ROCAS).

En cuanto a los elementos menores, TABLA V, lo primero que cabría destacar es la mayor dispersión de los datos, aunque en líneas generales siguen las mismas pautas que los óxidos mayoritarios. Es decir, los vidrios VO presentan mayores diferencias y mayor dispersión que los vidrios VR.

Los elementos que más varían (Fig. 17 a), b) y c)) son el Ba, Co, Cu y Ga. Debido a su baja concentración estas variaciones no se reflejan en la mineralogía de forma significativa, pero sí pueden influir sobre las propiedades del vidrio resultante.

En el proceso de fusión realizado para obtener los vidrios originales, se observa que elementos y óxidos como el Zr,  $TiO_2$  y  $P_2O_5$ , considerados inmóviles en otros procesos geoquímicos (meteorización, alteración, metamorfismo), no varían prácticamente durante los ensayos de fusión, siempre hablando para los vidrios VR, los cuales presentan unos valores analíticos menos dispersos respecto a las rocas de partida.

TABLA V (cont).- ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA Y T.R., (en ppm), DE LOS VIDRIOS (SERIE VO), (\*)

NUM	9	10	11	12	13	14	15	16
Ba	687	782	625	801	1369	782	701	409
Be	3,5	2,9	2,4	2,5	2,9	6,8	1,79	1,29
Co	48	34	49	82	20	22	59	82
Cr	27	14	93	10	11	13	413	390
Cu	52	38	77	42	75	29	99	104
Ga	31	47	53	58	39	98	53	39
Nb	91	117	79	97	102	279	31	33
Ni	23	38	77	40	20	32	242	277
Rb	43	45	42	29	58	181	24	19
Sc	16,79	8,6	25,7	16,0	14,6	2,2	32,4	23,1
Sr	1207	1204	959	1106	1292	126	345	445
Th	11	11	8	10	13	23	<5	<5
V	245	129	282	267	362	27	307	197
Y	44	42	33	37	39	37	29	23
Zn	135	141	104	112	115	167	91	94
Zr	521	538	406	348	501	>1000	538	281
La	78,49	96,87	69,02	72,99	96,00	196,56	25,46	23,19
Ce	157,32	184,39	120,39	134,48	177,65	233,96	53,51	50,20
Nd	85,36	86,56	60,25	67,23	87,91	44,30	27,52	25,39
Sm	18,39	16,29	12,12	13,48	17,19	6,76	7,08	6,43
Eu	5,64	4,49	3,66	4,05	4,85	1,11	1,96	2,19
Gd	15,47	13,07	9,55	11,99	13,31	5,93	6,45	6,40
Dy	10,43	8,57	6,74	7,77	8,34	4,77	5,50	4,92
Er	4,30	3,80	2,87	3,31	3,45	3,44	2,48	2,12
Yb	3,16	3,11	2,28	2,69	2,58	4,62	2,06	1,69
Lu	0,41	0,50	0,39	0,41	0,39	0,77	0,47	0,19

(\*).- Análisis realizados en el Dpto. de Petrología y Geoquímica de la U.C.M. (elementos traza), y por el SERVICE D'ANALYSES DES ROCHES ET MINÉRAUX DU C.N.R.S., Francia, (elementos traza y T.R.). La numeración de los análisis, se corresponde con la de la TABLA IV, (SERIE VO).

Lo mismo parece observarse con las T.R., TABLA V, cuya inmovilidad se utiliza también como criterio válido para obtener conclusiones genéticas a partir de materiales alterados.

En los espectros de T.R., (Fig. 18), aparte de la coincidencia entre los correspondientes a las rocas y a los vidrios, se observa que todos ellos son similares a los espectros de basaltos alcalinos.

Únicamente la muestra GC19, correspondiente a la traquita, muestra una ligera anomalía de Eu típica, debida a su procedencia de un magma diferenciado ya empobrecido en Ca por fraccionación de la plagioclasa.

Los espectros más pobres en T.R., correspondientes a las muestras FT1 y LZ11, se correlacionan con rocas procedentes de magmas más primitivos.

**TABLA V (cont).- ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA Y T.R., (en ppm) DE LOS VIDRIOS (SERIE VR), (\*)**

NUM	17	18	19	20	21	22	23	24
Ba	475	552	549	573	1121	88	139	170
Be	3,7	2,5	2,2	2,5	2,9	6,3	1,61	1,6
Co	44	15	28	23	21	<5	56	61
Cr	17	13	95	10	11	7	483	416
Cu	59	38	77	45	77	14	114	130
Ga	30	23	28	28	28	38	28	18
Nb	91	111	83	93	104	273	29	32
Ni	21	12	36	16	18	<5	249	289
Rb	42	44	44	30	56	187	17	16
Sc	16,6	8,3	25,5	15,8	14,1	<1	36,0	23,79
Sr	1282	1263	976	1106	1355	113	385	185
Th	11	7	5	6	10	18	<5	<5
V	255	108	271	262	324	16	324	185
Y	44	40	33	37	36	32	24	21
Zn	124	132	96	101	93	175	96	97
Zr	462	489	394	348	451	>1000	195	175
La	69,19	94,65	65,88	66,75	90,72	188,71	20,83	20,15
Ce	143,12	172,00	132,30	135,93	169,45	271,83	49,35	42,29
Nd	76,70	86,12	59,75	63,66	83,42	35,00	28,23	23,16
Sm	16,39	16,11	12,24	13,13	15,84	4,82	6,93	6,12
Eu	5,08	4,55	3,53	3,89	4,74	0,73	2,27	2,25
Gd	13,49	13,31	8,89	9,73	13,04	3,50	6,24	5,56
Dy	9,12	8,35	5,92	6,76	7,72	2,79	4,69	4,52
Er	3,81	3,68	3,49	3,72	3,18	2,08	2,35	1,95
Yb	2,58	2,91	2,04	2,40	2,24	3,07	1,57	1,43
Lu	0,36	0,44	0,30	0,36	0,39	0,50	0,26	0,27

(\*).- Análisis realizados en el Dpto. de Petrología y Geoquímica de la U.C.M. (elementos traza), y por el SERVICE D'ANALYSES DES ROCHES ET MINÉRAUX DU C.N.R.S, Francia, (elementos traza y T.R.). La numeración de los análisis, se corresponde con la de la TABLA IV, (SERIE VR).

Otra característica que cabe destacar, y que ha sido ya comentada, es la dispersión observada en el quimismo de los vidrios respecto a las rocas primitivas. En todos los casos esta dispersión es mayor al considerar los vidrios obtenidos por la fusión de las rocas en horno eléctrico, (vidrios VO).

Con objeto de visualizar de forma clara y conjunta este hecho, se ha calculado también la *Celdilla de Barth* (BARTH, 1952; FERNÁNDEZ SANTÍN et al, 1991).

Dicho método consiste en calcular los cationes existentes en una celdilla de volumen unidad, que contiene 160 oxígenos. Cada roca tendría su fórmula con un número de cationes correspondiente a un número de oxígenos fijo.

El procedimiento seguido es, por tanto, similar al cálculo de la fórmula de un mineral, el cual posee un número fijo de cationes por un número fijo de oxígenos.

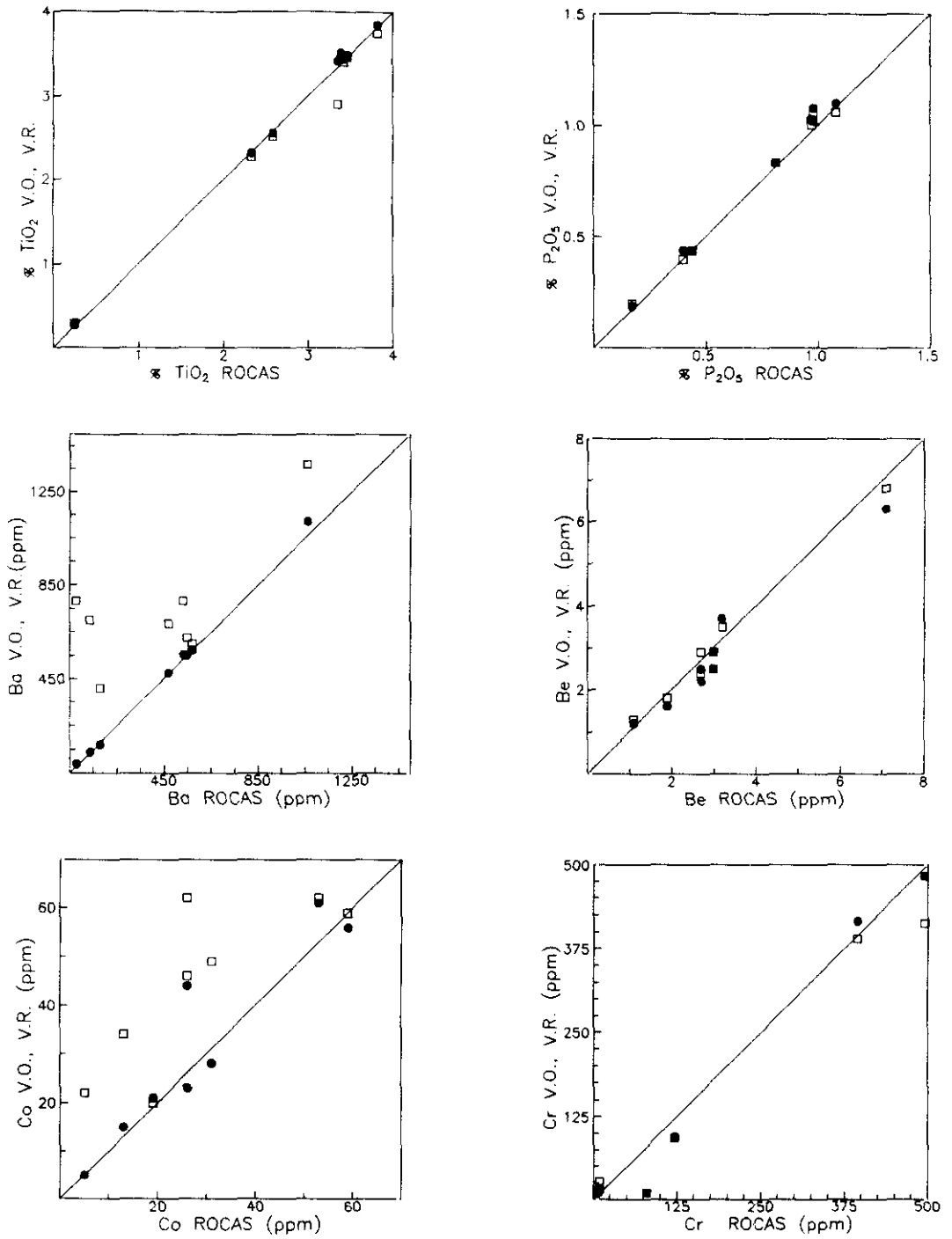
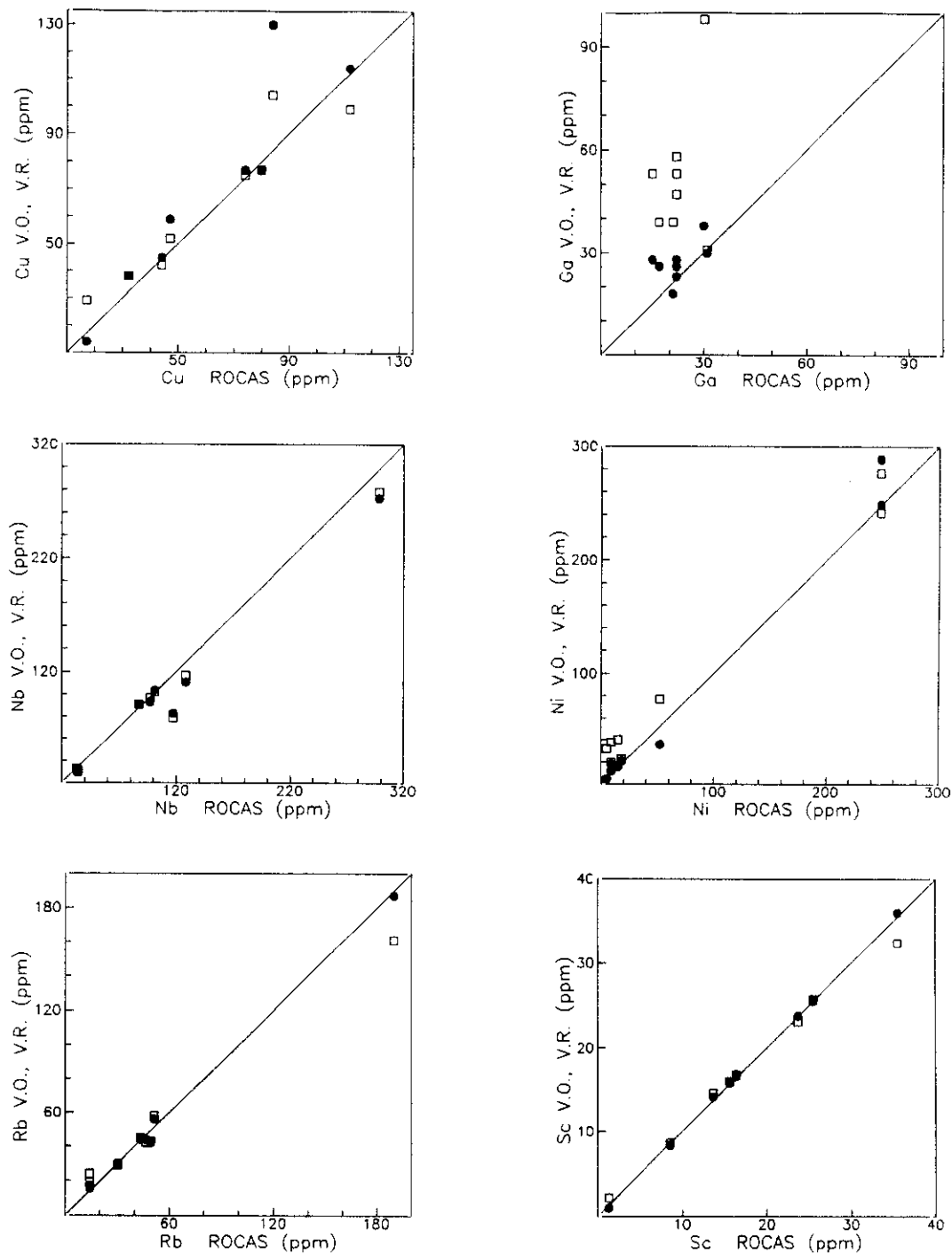


Fig. 17 a).- Correlación de los contenidos en elementos traza entre las rocas y las dos series de vidrios, VO y VR. En abscisas, se ha representado el contenido, en ppm, de los elementos traza correspondientes a las rocas y, en ordenadas lo mismo para los vidrios. (□).- Vidrios de la serie VO; (●).- Vidrios de la serie VR. En los casos del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ , los contenidos están expresados en % en peso de óxidos.



**Fig. 17 b).- Correlación de los contenidos en elementos traza entre las rocas y las dos series de vidrios, VO y VR. En abscisas, se ha representado el contenido, en ppm, de los elementos traza correspondientes a las rocas y, en ordenadas lo mismo para los vidrios. (□).- Vidrios de la serie VO; (●).- Vidrios de la serie VR.**

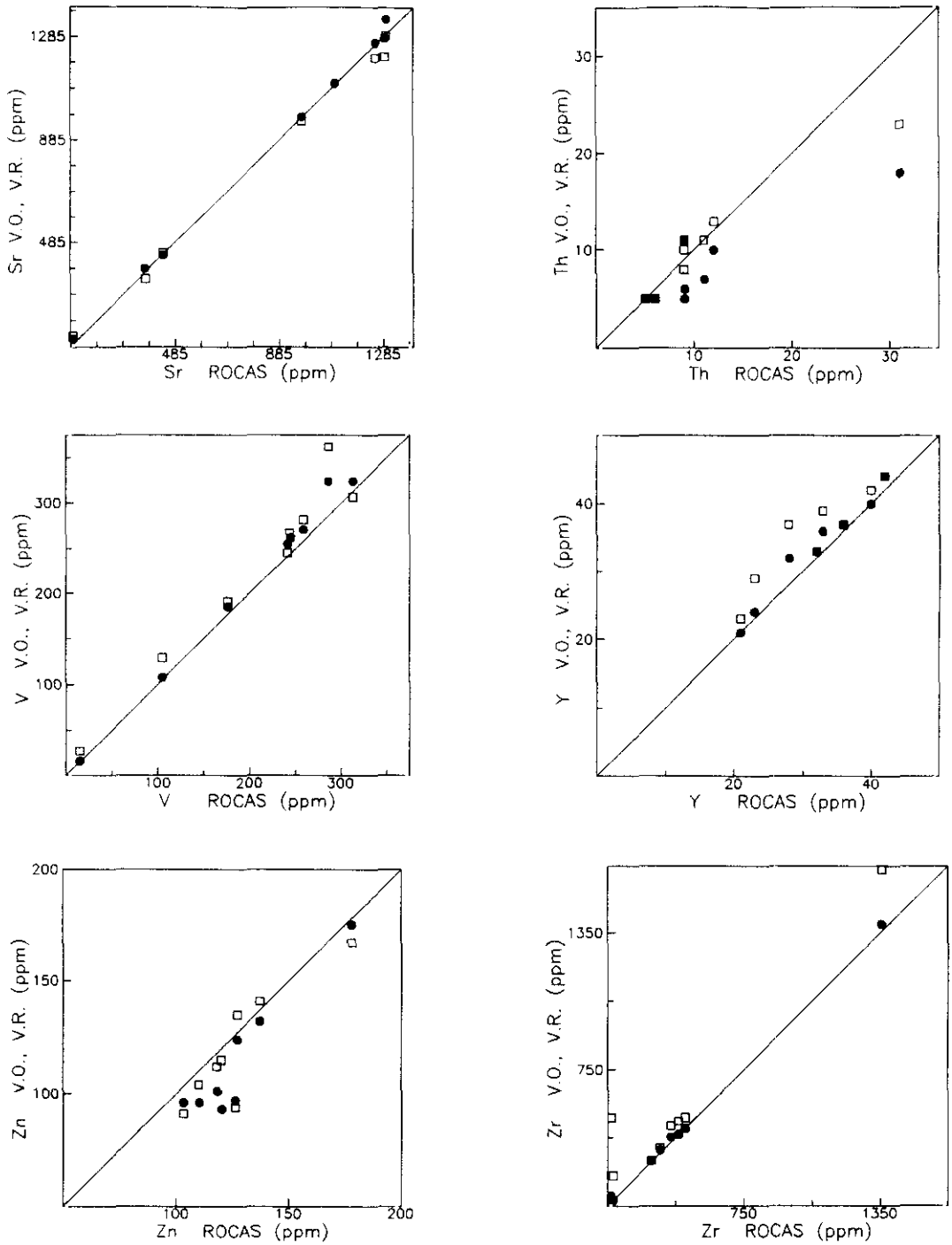


Fig. 17 c).- Correlación de los contenidos en elementos traza entre las rocas y las dos series de vidrios, VO y VR. En abscisas, se ha representado el contenido, en ppm, de los elementos traza correspondientes a las rocas y, en ordenadas lo mismo para los vidrios. (□).- Vidrios de la serie VO; (●).- Vidrios de la serie VR.



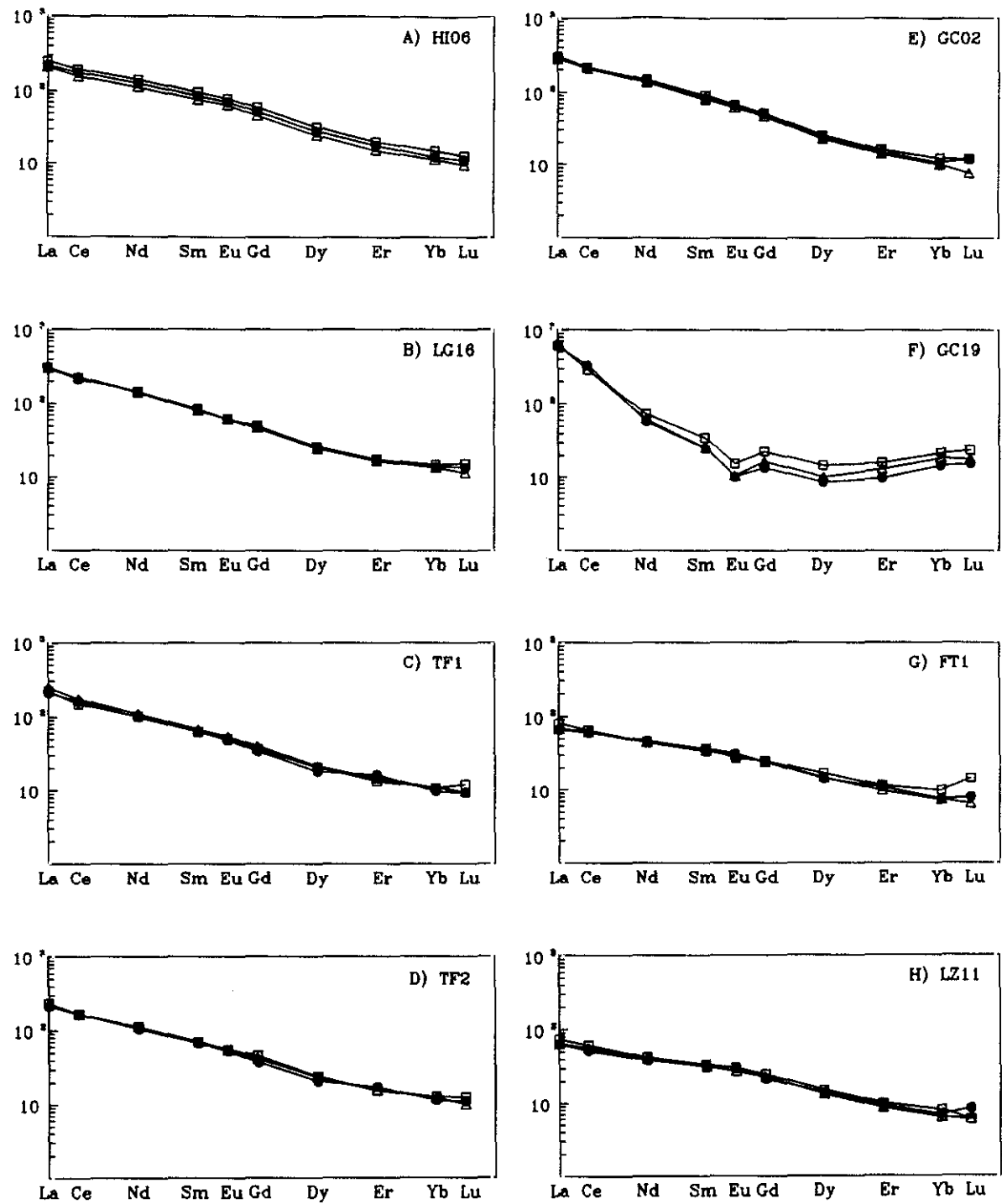


Fig. 18.- Espectros de Tierras Raras de las rocas y los vidrios originales, normalizados con los valores dados por MASUDA et al, 1973 (en HENDERSON, 1984 y FERNÁNDEZ SANTÍN et al, 1991). (Δ) rocas de partida; (□) vidrios de la serie VO; (●) vidrios de la serie VR.

En la TABLA VI, se tienen los resultados para cada pareja de análisis ROCA → VIDRIO.

Los números en las columnas  $\Sigma$  cationes añadidos =  $\Sigma$  cationes sustraídos, dan idea de las diferencias entre la roca y el vidrio: cuanto mayor sea este número mayor es la diferencia. Se puede observar cómo las variaciones al pasar de la roca primitiva al vidrio VO son mucho mayores que al tratarse de la roca primitiva al vidrio VR.

En ambos casos, las diferencias se hacen mucho más pequeñas si se elimina el efecto del Índice de Oxidación (IOX), es decir, si se corrigen los datos analíticos de los vidrios considerando un IOX igual al de las rocas de partida (columnas marcadas con doble \*). Únicamente cabe señalar la muestra GC02 en que, en ambos casos ( $R \rightarrow V.O.$ ,  $5 \rightarrow 13$  y  $R \rightarrow V.R.$ ,  $5 \rightarrow 21$ ), las diferencias son muy notables debidas, probablemente, a la gran cantidad de volátiles ( $CO_2$ ) que hay en la roca primitiva y que se pierde en los dos vidrios.

TABLA VI.- CÁLCULOS DE LA CELDILLA DE BARTH PARA CADA PAR ROCA → VIDRIO

ROCA → V.O. (nº a.q.)	$\Sigma$ c. añadidos = $\Sigma$ c. sustraídos (*)	$\Sigma$ c. añadidos = $\Sigma$ c. sustraídos (**)	ROCA → V.R. (nº a.q.)	$\Sigma$ c. añadidos = $\Sigma$ c. sustraídos (*)	$\Sigma$ c. añadidos = $\Sigma$ c. sustraídos (**)
1→9	14.4	3.2	1→17	4.1	0.9
2→10	6.8	3.1	2→18	8.9	0.9
3→11	8.3	1.3	3→19	6.3	1.2
4→12	7.8	1.1	4→20	6.5	0.9
5→13	8 a 11	9.5	5→21	16.4	7.2
6→14	8.4	7.5	6→22	4.5	2.1
7→15	22.4	14.9	7→23	7.3	2.2
8→16	14.3	4.11	8→24	6.5	1.7

(\*).- Valores de la suma de cationes con los datos analíticos determinados. Cada catión está multiplicado por su valencia. (\*\*).- Valores de la suma de cationes suponiendo para los vidrios un IOX igual al de las rocas de las que provienen. Cada catión está multiplicado por su valencia; (nº a.q.).- Indica el nº de análisis químico expresados en la TABLA IV.

Si se consideran los cationes que mayor variación presentan, esto es  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $Na^+$  (Fig. 19), se confirma la existencia de una mayor dispersión de los datos en los vidrios VO.

Estas diferencias analíticas, tienen un efecto directo sobre el grado de saturación en los vidrios, dato importante pues va a condicionar el proceso de desvitrificación de los mismos.

Según los datos aportados por la NORMA C.I.P.W., para las rocas se obtienen dos grupos claramente diferenciados (TABLAS III y IV): un grupo más subsaturado (defecto de  $SiO_2$ ), caracterizado por la presencia de Ne + Ol normativos y, otro grupo menos subsaturado (muestras de Fuerteventura, FT1 y de Lanzarote, LZ11) en el que se dan Hy + Ol normativos.

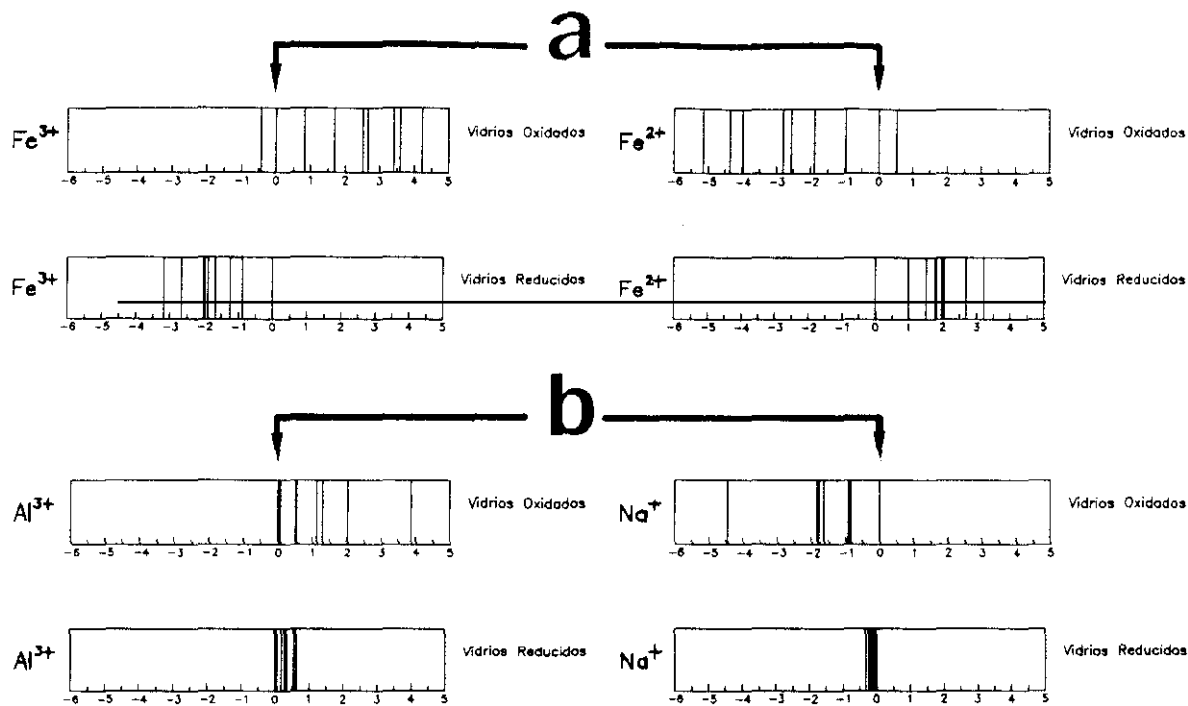


Fig. 19 a) y b).- Variaci3n de los cationes m3s significativos a partir de los c3lculos de la celdilla de Barth. El valor correspondiente a las rocas de partida, est3 representado por el punto cero. Cada barra representa una muestra de vidrio. En todos los casos, la dispersi3n de valores y la p3rdida de cationes es mayor en los vidrios de la serie VO. (Ver texto).

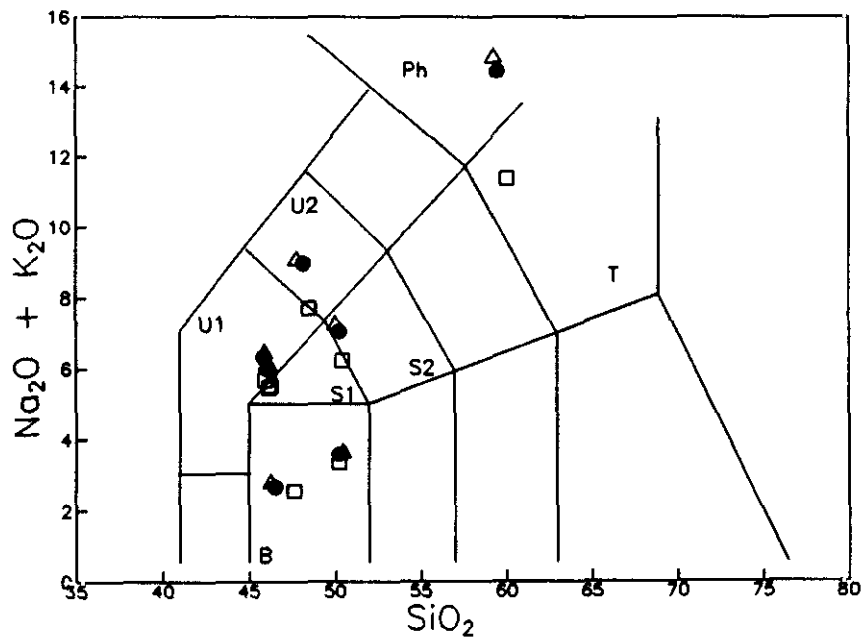


Fig. 20.- Clasificaci3n TAS (Le Bas, et al, 1986) de las materias primas seleccionadas: (Δ) rocas; (□) vidrios serie VO; (●) vidrios serie VR. B: campo de los basaltos; S1: traquibasaltos; S2: traquiandesitas basálticas; T: traquitas; U1: tefritas (< 10% al normativo) o basanitas (> 10% al normativo); U2: fonotefritas; Ph: fonolitas. En la TABLA III, se encuentran las especificaciones de la clasificaci3n TAS para cada muestra.

Al calcular la norma en los vidrios VO, donde el contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es mayor a expensas del  $\text{FeO}$ , además de las diferencias en los minerales en los cuales ambos óxidos intervienen, se obtiene Hy + Q normativos en los análisis nos. 10, 14, 15 y 16, correspondientes a los vidrios obtenidos de las muestras de La Gomera, LG16, Gran Canaria, GC19, Fuerteventura, FT1 y Lanzarote, LZ11 (zonas sombreadas, TABLA III). Ello se debe al exceso de  $\text{SiO}_2$  sobrante después de ajustar todos los minerales. Es decir, se tienen dos grupos: uno que sigue siendo subsaturado y, otro que indica un menor grado de subsaturación en comparación con los análisis normativos de las rocas primitivas.

Para los vidrios VR, se tienen las mismas pautas que en las rocas respectivas, sólo que variando los contenidos de los distintos minerales normativos.

Estos efectos, también se van a hacer notar en el diagrama TAS (Total Alkali-Sílice) de *Le BAS et al, 1986 (Fig. 20)*, donde si bien hay coincidencia de términos entre las rocas y los vidrios VR, no ocurre lo mismo con los vidrios VO. Debido a la pérdida de  $\text{Na}_2\text{O}$ , su localización en el diagrama varía de forma más acusada cuanto mayor es el contenido original de  $\text{Na}_2\text{O}$  en la roca, o lo que es lo mismo, cuanto mayor es la pérdida. Así, al vidrio VOGC19 (a.q. nº 14), habría que considerarlo como un vidrio de composición latítica, término dado a una traquita donde  $\text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ . En la TABLA III, se expresan las características y la clasificación TAS de las rocas y sus vidrios respectivos.

### III.1.1.1.- Índice de Oxidación

En la TABLA IV, se tienen los datos correspondientes al Índice de Oxidación (IOX) calculados a partir de los análisis químicos realizados. Asimismo, en los análisis 9 al 24 se expresan los contenidos en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$  corregidos para los vidrios, considerando un IOX igual al calculado en las rocas de las que proceden.

La fusión de la roca realizada en horno eléctrico, se hace en condiciones oxidantes, por lo que parte del hierro en estado ferroso de la roca se transforma en férrico. Como consecuencia, el valor del IOX aumenta respecto a la roca, (*Fig. 21*). En cambio, cuando la fusión se realiza en horno de gas, las condiciones son predominantemente reductoras: aumenta el  $\text{FeO}$  frente al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los valores del IOX disminuyen respecto a la roca.

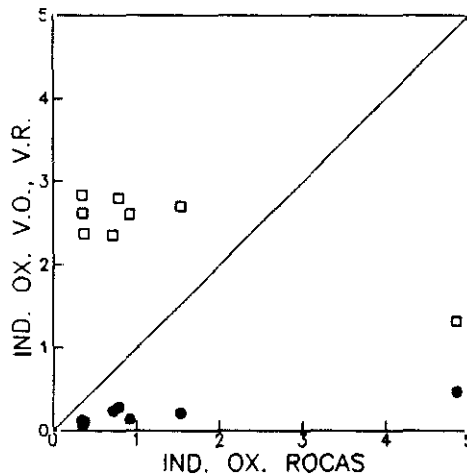


Fig. 21.- Correlación del Índice de Oxidación entre las rocas y los vidrios: (□) serie VO; (●) serie VR.

Haciendo la corrección en los vidrios para un IOX igual al de la roca, los porcentajes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$  coinciden con los originarios que había en ésta, (TABLA IV, a.q. 9 - 24).

El grado de oxidación del Fe, influye en gran manera en la formación de unos u otros minerales normativos, (TABLA IV). Así, el que en los vidrios VO haya mayor porcentaje de férrico, se va a reflejar en una menor subsaturación e incluso en la existencia de cantidades elevadas de Q normativo (4.41 % en el a.q. nº15). Al calcular la Norma se forma primero Mt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ ), quedando el sobrante de férrico como Hm. Al consumirse  $\text{FeO}$  para la Mt, queda menor cantidad para la formación de silicatos y, por tanto, se necesita menos  $\text{SiO}_2$ . Esto se traduce en una menor subsaturación e incluso que se llegue a un grado de sobresaturación con ausencia de Ne y presencia de Q normativos. El bajo contenido de  $\text{FeO}$ , también es el causante de la presencia de Prwsk normativa (a.q. nos. 9 y 13), ya que el  $\text{FeO}$  se gasta en la formación de Ilm, quedando exceso de  $\text{TiO}_2$ . En estos casos no se formará Mt y, como consecuencia, todo el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  estará en forma de Hm.

Así pues, en los vidrios VO, los contenidos en Mt normativa disminuyen mientras aumentan los respectivos en Hm. También, la pobreza en  $\text{FeO}$  influye en la presencia normativa de los términos ferrosos en las fases de Px, Ol e Hy, estando constituidos casi exclusivamente por los términos ricos en  $\text{Mg}^{2+}$ .

En los vidrios VR, predomina el  $\text{FeO}$  sobre el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La disminución de férrico se refleja en los bajos contenidos en Mt, ausencia de Hm y en una mayor subsaturación (mayores porcentajes de Ol y Ne normativos).

La variación del IOX, es prácticamente la única diferencia entre el par ROCA → VIDRIO VR, por lo que si se consideran los valores corregidos de los hierros para un IOX igual al de la roca, apenas sí existen diferencias. En la Fig. 22, se ve cómo influye el efecto de la corrección del IOX en los minerales normativos más significativos. Únicamente en la muestra GC02, que al fundirse pierde gran cantidad de  $\text{CO}_2$ , se observa un considerable aumento de Di (de 14.15 a 20.57 % de Mg - Di) y aparición de Wo (0.80 %) normativos.

Sólo en uno de los vidrios VO (a.q. 14), que corresponde al vidrio obtenido por la fusión de la traquita (muestra GC19), se observa que no sigue las mismas pautas. En ambos casos, es decir, considerando el vidrio oxidado (a.q. nº 14) y el vidrio reducido (a.q. nº 22), se produce una reducción del Fe. Es la única muestra que presenta Hm normativo en la roca mientras que en los dos vidrios está ausente. Es decir, el poco hierro que hay en la roca se reduce, aumentando el porcentaje de Mt normativa en los vidrios a costa del Hm e incluso llegando a formar Fe - Hy normativa en el vidrio oxidado.

Siendo ésta una roca rica en álcalis (8.41 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  y 5.69 % de  $\text{K}_2\text{O}$ ), cabría esperar que su grado de oxidación fuera incluso mayor que en el resto, ya que el incremento de alcalinidad está asociado con el cambio en la posición estructural del oxígeno, expresado en el incremento de la concentración de iones  $\text{O}^{2-}$  libres. En fundidos alcalinos, el valor de la actividad del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es mayor que la actividad del  $\text{FeO}$ , siempre que se considere una  $P_{\text{O}_2}$  constante, (KORZHINSKY, 1963; GERASMOWSKY *et al*, 1966, 1968). En este caso, al ser más rica en álcalis, el grado de oxidación debería ser mayor. Sin embargo ocurre lo contrario: en ambos vidrios, el hierro se reduce. Dos hechos pueden explicar este fenómeno: primero que es el vidrio en el que se acusa más la pérdida de álcalis en la fusión, sobre todo  $\text{Na}_2\text{O}$ ; y segundo, que el efecto oxidante que ejerce su mayor alcalinidad se ve contrareestado por el efecto que puede tener el contenido en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y otros volátiles al fundir la roca.

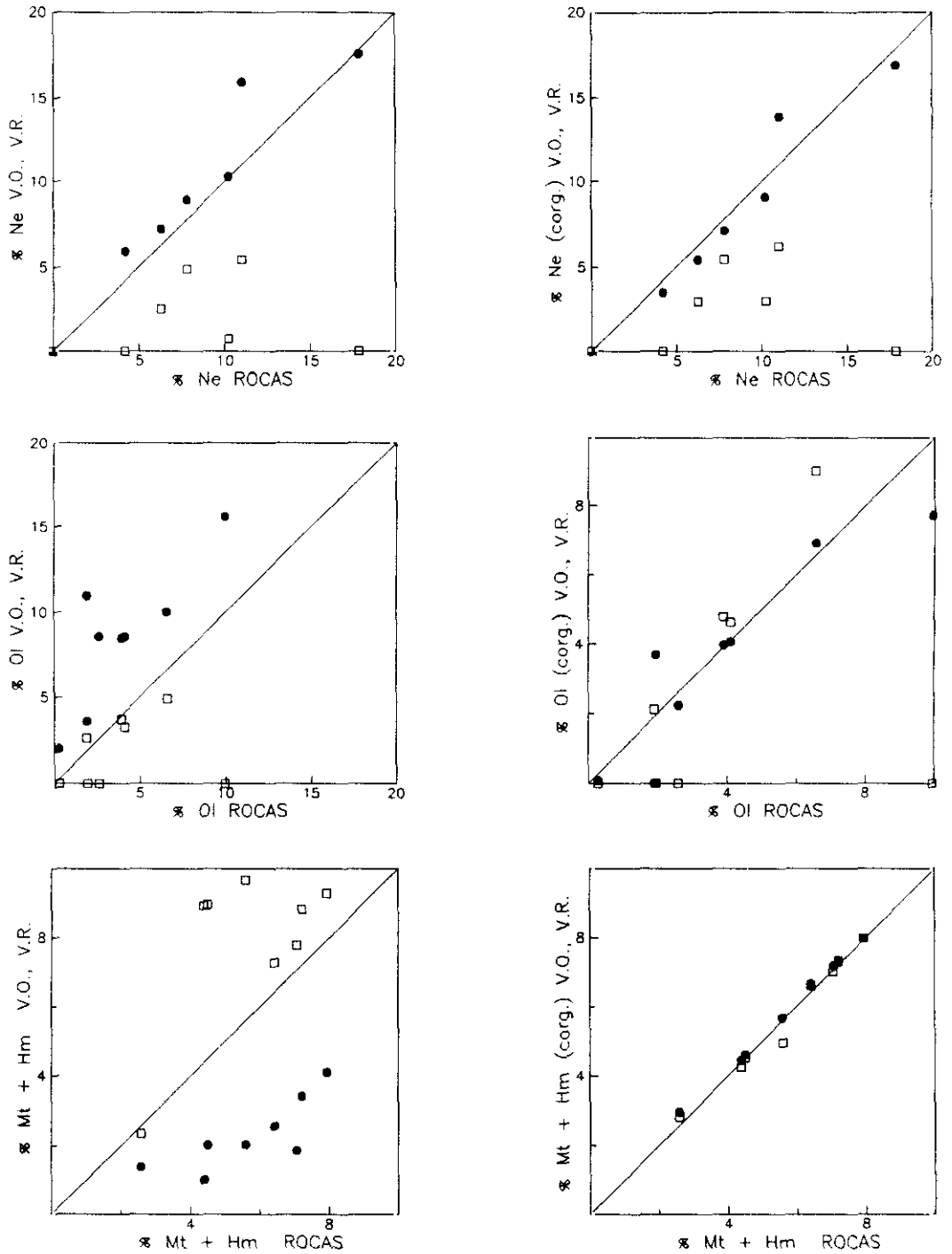


Fig. 22.- Correlación de los principales minerales normativos entre las rocas y los vidrios originales. (□).- Vidrios de la serie VO; (●).- Vidrios de la serie VR. Gráficos de la izquierda: minerales normativos ROCA → VIDRIO a partir de los análisis químicos. Gráficos de la derecha: minerales normativos ROCA → VIDRIO a partir de los datos analíticos corregidos para un  $10X = 10X$  de la roca.

### **III.1.1.2.- Pérdida de álcalis y de volátiles**

En general, esta pérdida de álcalis se da tanto en unos como en otros vidrios, si bien es mayor en el caso de los vidrios VO. El  $\text{Na}_2\text{O}$  es el que más se volatiliza. Esta pérdida no es constante, sino que en aquellas muestras con contenidos inferiores al 4% de  $\text{Na}_2\text{O}$  y/o  $\text{K}_2\text{O}$ , la volatilización es mínima. Cuanto mayor es el contenido en álcalis mayor es la pérdida sufrida en los vidrios, (*Fig. 16 b*)).

La disminución de álcalis ocasiona también un menor grado de subsaturación de los vidrios, ya que implica un menor gasto de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los cuales se gastarán en la formación de feldespatos, pudiendo quedar como sobrantes para dar Q y, en el caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , C normativos (a.q. n° 14, VOGC19, TABLA IV).

Otro efecto, que junto con el IOX, tiene la pérdida de álcalis es la no - formación de Ne normativa (feldespatoide sódico), empleándose prácticamente todo el sodio en la formación de Ab normativa, (TABLA IV). Al igual que en otros casos, se da una mayor dispersión de datos en los vidrios VO, según se pone de manifiesto en la *Fig. 19 b*), donde se representa la variación del catión  $\text{Na}^+$  en unos y otros vidrios.

La pérdida de  $\text{K}_2\text{O}$  es mucho menor que el caso del sodio, aunque, como éste, también es más notable cuanto mayor es su contenido en la roca primitiva. Como consecuencia, en la composición normativa habrá pequeñas variaciones en los porcentajes de Or normativa, (TABLA IV).

En los vidrios VR, aunque existe pérdida de álcalis, ésta es mucho menor, dando lugar a una mineralogía normativa muy similar al de las rocas primitivas,(TABLA IV).

La pérdida de volátiles, lo que produce es un mayor grado de subsaturación en los vidrios, (*Fig. 16 b*)). La consecuencia directa de la volatilización del  $\text{CO}_2$ , es el menor consumo de  $\text{CaO}$ , formador de Cc normativa, el cual queda para la formación de silicatos. Esto implica un mayor consumo de  $\text{SiO}_2$  y, por tanto, un aumento de la subsaturación. Un efecto similar tiene el  $\text{SO}_3$  y los otros volátiles.

Al estar en concentraciones muy pequeñas, el efecto de los volátiles se va a ver disminuido en los vidrios VO, por el que ejercen la oxidación del hierro y la pérdida de álcalis.

La excepción, es la muestra VOGC19, cuyas concentraciones en Fe son muy pequeñas y la pérdida de alcalinos es mayor. Por esta razón, el efecto que ejercen los volátiles puede favorecer el mayor grado de subsaturación que presenta este vidrio, (aparición de Ne, Fe - Hy y Mt y ausencia de Hm).

En los vidrios reducidos es un factor añadido que, junto al aumento en la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ , va a favorecer que estos vidrios presenten incluso una mayor subsaturación que las rocas.

### **III.1.2.- BONDAD DE LAS ROCAS Y VIDRIOS ORIGINALES PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES VITROCERÁMICOS**

Una vez caracterizadas química y mineralógicamente las muestras objeto de estudio, es necesario hacer una serie de consideraciones previas para establecer su bondad o su viabilidad en la producción de materiales vitrocerámicos.

El producto que al final se quiere obtener, es un material casi totalmente cristalizado y de textura muy fina con tamaño de cristales del orden de micras.

Asimismo, se pretende que el material esté constituido por una fase cristalina mayoritaria, normalmente de naturaleza piroxénica, con la menor cantidad posible de vidrio residual y la ausencia de otras fases como el olivino, cuya presencia aumenta el punto de fusión, pudiendo dar lugar a la formación de infundidos y, por lo tanto, a una mayor fragilidad del producto final, o como las plagioclasas, ya que éstas incrementan la tendencia al crecimiento cristalino desmesurado.

En general, el material obtenido está formado mayoritariamente por fase piroxeno y fases de Fe/Ti, tipo magnetitas o titanomagnetitas y, en menor proporción, plagioclasas nunca individualizadas como cristales debido a su baja velocidad de cristalización hasta tratamientos térmicos superiores a las de las fases antes citadas.

Por estas razones, se busca siempre que las materias primas respondan a una serie de requisitos que permitan su utilización (factores de carácter extrínseco a la roca como por ejemplo la canterabilidad del posible yacimiento, el posible perjuicio al medio ambiente, etc...) y su transformación en materiales con buenas propiedades para su aplicación. Dentro de éstos, se consideran la constancia de la composición química, que la textura de la roca sea lo más afanítica posible, equigranular y con cantidades pequeñas de fenocristales, ausencia de minerales secundarios (carbonatos, zeolitas, etc...).

La composición química de las materias primas que se seleccionen, debe de ser tal que se favorezca la obtención de vidrios en los cuales desvitrifiquen fases con posibilidades de sustitución isomorfa, como por ejemplo diopsido - augita - hedembergita, donde los cationes encuentren de manera sencilla una correcta ubicación. De ahí que se utilicen materias primas de composición química global similar a la del grupo de los piroxenos.

Otro factor importante a tener en cuenta es la presencia, en cantidades apreciables, de elementos o compuestos que puedan actuar como agentes nucleantes en el proceso de desvitrificación y formen texturas que mejoren las propiedades del producto final.

De esta manera, parece claro que todo estudio de la bondad o viabilidad de una materia prima para su procesado vitrocerámico, debe de pasar por el conocimiento previo de su composición química, además de analizar sus posibilidades por medio del estudio de diagramas de equilibrio de fases, de las secuencias de cristalización teóricas, etc...



En general, los estudios de viabilidad se centraron, en un primer momento, en establecer rangos de composición idóneos para su utilización, (*trabajos de VOLDAN, J., PELIKAN, A.,... citados en QUERALT, 1988*).

Posteriormente, y debido a que los procesos de desvitrificación van a depender más de la capacidad de los distintos constituyentes para organizarse entre sí y formar estructuras estables que de la simple composición inicial, se han orientado hacia la determinación de distintos parámetros geoquímicos basados en adaptaciones de las secuencias teóricas de cristalización conocidas, en la relación existente entre los distintos elementos formadores y modificadores de red o en la adecuación de la composición inicial para conseguir una desvitrificación monofásica. Una vez determinados estos parámetros y, mediante la representación en diagramas sencillos, se establece la mayor o menor idoneidad de las materias primas para su posterior procesamiento vitrocerámico.

De esta forma, se pretende ahora hacer un estudio de la bondad de las muestras aquí seleccionadas, considerando como materia prima tanto las composiciones químicas iniciales de las rocas como las composiciones químicas de los 24 vidrios obtenidos a partir de aquellas. Para ello, se han considerado las metodologías más comúnmente utilizadas a saber: método de *KOTLOVA, 1958*, método de *GINSBERG, 1959*, método de *RASCHIN-TSCHETVERITKOV, 1964* según las modificaciones de *KANAZIRSKY y YOTZO de 1972* y, por último el método de *LEBEDEVA, 1979*, (según la metodología de *QUERALT, 1988*).

El método de *KOTLOVA*, se basa en la combinación adecuada de los óxidos presentes en la muestra para la formación de una composición teórica piroxénica monofásica. Al final de los cálculos, pueden darse situaciones de déficit en  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  o de déficit en  $\text{SiO}_2$ , lo cual sería indicativo de las necesarias correcciones de la composición inicial para obtener un material monopiroxénico: el exceso de  $\text{SiO}_2$  se corregiría con la adición de  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  y, el exceso de  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  con la adición de  $\text{SiO}_2$ .

El método propuesto por *GINSBERG*, se basa en la representación gráfica de las muestras en un triángulo que tiene como vértices los parámetros  $\text{SAL} = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CAFEM} = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  y  $\text{ALK} = \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ , (*Fig. 23*). Se considera como idóneas a aquellas muestras que se ubican en el interior o muy cercanas al campo delimitado por el intervalo  $\text{SAL} = 60 - 70$ . Por encima de este campo, existe un exceso de cationes formadores de red, por lo que no son aconsejables para su uso. Las composiciones que se localicen por debajo del 60 % de  $\text{SAL}$ , tampoco son aconsejables puesto que indica que existe un exceso de cationes modificadores, lo cual supone la formación de estructuras silicatadas más deficitarias en  $\text{SiO}_2$ , de mayor rigidez pero dejando elementos en la interestructura lo que se traduce en una elevada falta de homogeneidad que causaría una mayor fragilidad del material.

*RASCHIN-TSCHETVERITKOV*, (método modificado por *KANAZIRSKY y YOTZO, 1972*), proponen la representación en un diagrama triangular cuyos vértices son los parámetros Q, L y M. En el parámetro M, están englobados todos aquellos componentes necesarios para la formación de piroxeno y olivino, esto es:  $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ; L representa la composición de fases plagioclásicas y Q es el % residual de  $\text{SiO}_2$  no utilizado para la formación de los anteriores grupos de minerales, (*Fig. 24*). El triángulo queda dividido en tres regiones separadas por las líneas P - F, donde P es la composición teórica del piroxeno y F sería la posición correspondiente al feldespato y, la línea P - TSCH donde TSCH indicaría la posición de la molécula Tschermark. Las composiciones más

idóneas para la formación de vitrocerámicos, serían las que se proyectan próximas o sobre la línea P - TSCH y, en segundo lugar las que se proyectan dentro del campo triangular P - F - TSCH o región 2. La región 1, constituida por el campo Q - P - F, indica un exceso de  $\text{SiO}_2$  siendo composiciones con elevada viscosidad. Por otro lado, la región 3, por debajo de la línea P - TSCH, son totalmente desaconsejables para su uso en la producción vitrocerámica ya que seguramente desvitrificarían fases de tipo olivino.

Por último, LEBEDEVA propone un método de evaluación inspirado en el anterior, pero tiene en cuenta de forma más acusada el papel que juegan los cationes modificadores que intervienen en el proceso vitrocerámico, en este caso calcio, magnesio y hierro.

El proceso selectivo, según el método de LEBEDEVA, se complica al tener en cuenta los tres parámetros Q, L, M y el triángulo de RASCHIN y, además otro segundo triángulo cuyos vértices son  $\text{MG} = \text{Mg}^+$ ,  $\text{CA} = \text{Ca}^+$  y  $\text{FE} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ , llamado Triángulo Cationico de Lebedeva. Este se divide en seis regiones,. (Fig. 25). Estas regiones dan información sobre qué fases y en qué orden aparecen las mismas. Así, en la región I aparecen núcleos de magnetita, alrededor de los cuales, crecerán esferulitos de piroxeno. En la región II, la magnetita y el piroxeno aparecerán de forma simultánea sin necesidad de considerar que la magnetita sea una fase previa. En las regiones III a V, no se dan grandes diferencias en la mineralogía del producto. Las diferencias se dan en cuanto al orden de aparición de las distintas fases, lo cual puede intuirse a partir de los índices L y M de RASCHIN: si  $L > M$  será la plagioclasa la fase que aparecerá primero; si  $L < M$  será el piroxeno quien aparezca en primer lugar. Las composiciones ubicadas dentro de la región VI se caracterizan por la aparición del olivino, (equivale a la región 3 de RASCHIN), lo que las hace desaconsejables por los efectos que la cristalización del olivino puede originar en los materiales finales que se obtengan.

La información que aportan estos cuatro métodos propuestos es complementaria, teniendo al final una visión global y comparativa de la bondad de una materia prima de tipo basáltico dada para su utilización en el procesado vitrocerámico.

El método de GINSBERG, permite tener una idea sobre el equilibrio entre las funciones de los distintos cationes presentes.

Los métodos de RASCHIN y LEBEDEVA, tratados conjuntamente, informan sobre las fases que cristalizarán y el orden de aparición de las mismas.

Los cálculos de KOTLOVA permiten "ajustar" las composiciones para obtener un material predominantemente piroxénico.

En la TABLA VII y en las Fig. 23, 24 y 25 se presentan los resultados obtenidos para las muestras, considerando las rocas y los vidrios obtenidos por la fusión de aquellas como materias primas susceptibles de uso para la formación de materiales vitrocerámicos.

La razón de considerar también a los vidrios es que, éstos, constituyen realmente el material de partida que se va a utilizar en los tratamientos térmicos posteriores y, aunque no son espectacularmente diferentes químicamente hablando, sí existen diferencias que pueden indicar un comportamiento diferente.

TABLA VII.- PARAMETROS CALCULADOS DE VIABILIDAD VITROCERAMICA, (\*)

MUESTRA		KOLTOVA			GINSBERG		
		Def.MG	Def.CA	Def.Si	SAL	CAFEM	ALK
HI08	Roca	.48	.64	-	65.90	27.20	6.86
	VO	3.48	4.85	-	67.34	26.84	5.80
	VR	.18	.22	-	65.76	27.57	6.65
LG16	Roca	2.91	4.05	-	70.81	21.55	7.62
	VO	5.02	6.98	-	72.06	21.39	6.53
	VR	2.19	3.05	-	70.77	21.85	7.36
TF1	Roca	1.42	1.97	-	65.60	27.93	6.46
	VO	3.07	4.28	-	66.15	28.01	5.82
	VR	.98	1.37	-	65.80	28.00	6.17
TF2	Roca	1.19	1.66	-	66.45	27.05	6.49
	VO	2.56	3.57	-	66.69	27.29	6.01
	VR	.71	.99	-	66.51	27.19	6.28
GC02	Roca	.70	.97	-	67.18	23.16	9.65
	VO	2.93	4.08	-	69.03	22.80	8.15
	VR	-	-	.51	67.34	23.20	9.44
GC19	Roca	2.66	3.70	-	81.53	3.42	15.04
	VO	6.60	9.19	-	84.45	4.05	11.48
	VR	2.76	3.84	-	81.57	3.86	14.56
FT1	Roca	1.10	1.54	-	60.98	36.06	2.95
	VO	4.89	6.80	-	66.35	31.00	2.64
	VR	.90	1.26	-	61.62	35.56	2.79
LZ11	Roca	2.85	3.96	-	66.25	29.93	3.80
	VO	4.90	6.82	-	67.53	28.99	3.47
	VR	2.07	2.88	-	65.81	30.46	3.72

(\*).- Parámetros calculados según la metodología de QUERALT, 1988. El método de KOLTLOVA es un ajuste de la composición original de partida para obtener un producto principalmente piroxénico, (ver texto). Parámetros de GINSBERG: SAL = SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CAFEM = CaO + MgO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO; ALK = Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O. Estos resultados se encuentran representados en el triángulo de GINSBERG, (Fig. 23).

En líneas generales, para los vidrios de la serie VO se registran las mayores diferencias siempre respecto a la roca de partida.

Así, son los que dan mayores déficits de CaO y MgO, según los cálculos de KOTLOVA. De la misma manera, son los que presentan índices CAFEM - ALK de GINSBERG, L - M de RASCHIN y FE - MG de LEBEDEVA menores siempre respecto a la roca primitiva.

Por el contrario, en todos los casos se registran los valores más altos de los índices SAL, Q y CA, es decir en aquellos parámetros que suman los contenidos de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

TABLA VII (cont).- PARAMETROS CALCULADOS DE VIABILIDAD VITROCERAMICA

MUESTRA		RASCHIN TSCHTVERTKOV			LEBEDEVA			
		Q	L	M	L-M	FE	CA	MG
HI06	Roca	24.04	38.63	37.31	L>M	30.77	41.55	27.67
	VO	29.36	37.67	35.95	L>M	25.00	44.31	30.67
	VR	23.71	38.11	38.16	L=M	32.99	40.47	26.52
LG16	Roca	29.39	43.93	26.67	L>M	30.46	44.83	24.70
	VO	33.47	42.74	23.78	L>M	26.57	47.53	25.89
	VR	28.60	43.43	27.95	L>M	34.69	43.21	22.08
TF1	Roca	25.63	37.38	36.98	L>M	28.73	41.59	29.66
	VO	28.50	36.48	35.00	L>M	24.39	44.00	34.59
	VR	25.23	37.22	37.54	L=M	31.08	40.79	28.10
TF2	Roca	24.78	39.55	35.65	L>M	28.65	42.74	28.40
	VO	27.63	38.47	33.89	L>M	24.89	45.37	29.72
	VR	24.82	38.97	36.16	L>M	31.43	41.65	26.90
GC02	Roca	24.10	42.65	33.24	L>M	26.15	45.24	28.59
	VO	28.62	41.37	30.00	L>M	24.03	46.47	29.49
	VR	23.13	42.41	34.45	L>M	30.98	43.42	25.59
GC19	Roca	29.88	66.19	3.94	L>M	50.54	39.19	10.26
	VO	Sin representación			-	46.08	30.99	22.91
	VR	30.31	65.20	4.47	L>M	58.40	32.63	7.95
FT1	Roca	25.01	23.27	61.70	L<M	25.64	31.76	42.58
	VO	32.39	29.34	38.26	L<M	20.53	34.42	45.03
	VR	25.06	23.74	51.18	L<M	27.64	31.50	40.48
LZ11	Roca	29.37	29.16	41.46	L<M	24.29	31.91	43.78
	VO	32.82	30.28	36.88	L<M	19.01	34.30	46.67
	VR	28.17	28.73	43.08	L<M	25.99	31.36	42.64

(\*).- Parámetros calculados según la metodología de QUERALT, 1988. Parámetros de RASCHIN - TSCHTVERTKOV: Q = % de SiO<sub>2</sub> residual; L = composición de las plagioclasas; M = CaO + MgO + FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>, representados en la Fig. 24. Si L > M, desvitrificará como fase primaria la plagioclase; si L < M, será el piroxeno la que desvitrifique en primer lugar. Parámetros del Triángulo Catiónico de LEBEDEV: FE = Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>; CA = Ca<sup>+</sup>; MG = Mg<sup>+</sup>. El Triángulo Catiónico de LEBEDEV se representa en la Fig. 25.

Los vidrios de la serie VR, siguen las mismas pautas que las rocas originales, si bien registran en todos los casos valores inferiores respecto a éstas.

Se confirma, por tanto, que las diferencias químicas entre las rocas y las dos series de vidrios obtenidos sí son lo suficientemente importantes como para variar los valores de los parámetros que indican su bondad para el procesado vitrocerámico. También parece claro, el carácter aún más básico de los vidrios VR en comparación con las rocas, llegando en el caso del vidrio VRGC02 a dar déficit en SiO<sub>2</sub>. Asimismo, el hecho de que en los vidrios de la serie VO disminuyan los parámetros que incluyen los óxidos formadores de piroxenos en favor de los que incluyen la suma de sílice y aluminio es fundamentalmente debido a la mayor concentración del Fe en forma férrica.

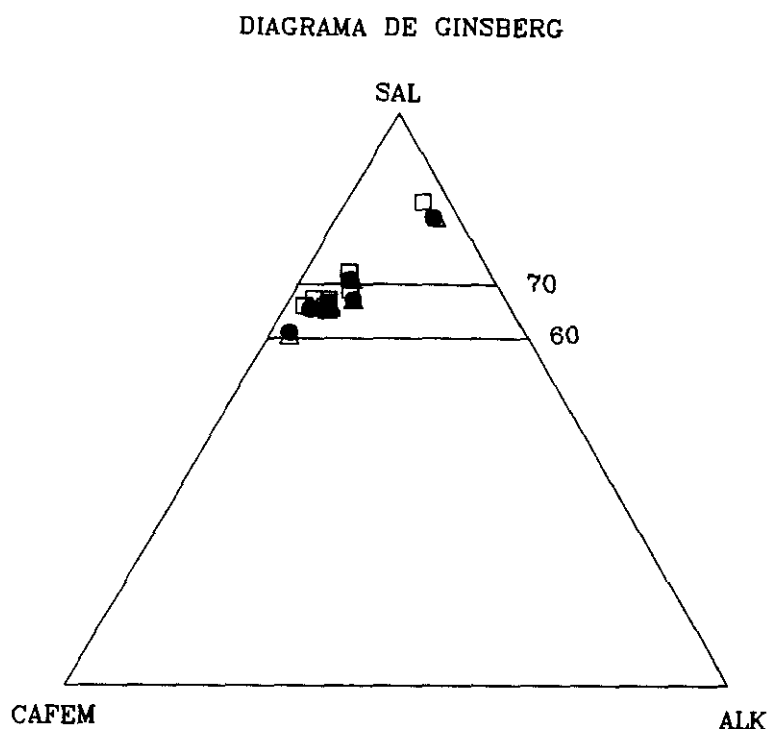


Fig. 23.- Triángulo de GINSBERG, donde se han representado las rocas y los vidrios originales. ( $\Delta$ ) rocas; ( $\square$ ) vidrios serie VO; ( $\bullet$ ) vidrios serie VR. Los valores de los tres vértices correspondientes se expresan en la TABLA VII. Las muestras que quedan fuera de la región entre el 60 - 70 de SAL (roca y vidrios GC19), indican un exceso de cationes formadores de red. Todas las demás, pueden considerarse según este método, como materiales idóneos al situarse dentro o cercanos a la región indicada.

A parte de la influencia del Fe, se pone de manifiesto la distinta pérdida de álcalis y de volátiles que se aprecian en los vidrios según el tipo de horno utilizado.

También es cierto que estas diferencias no se realizan en unos intervalos muy amplios y, que por ello, en los diferentes diagramas no se van a ubicar en distintas regiones de idoneidad; pero es necesario que se conozcan, ya que por el simple hecho de realizar la fusión en distinto tipo de horno, sin controlar la atmósfera, los resultados que se van a obtener son distintos tanto en lo que se refiere al mecanismo propio de la desvitrificación como a las fases minerales que cristalizarán y su orden de aparición.

Comparando los resultados obtenidos entre sí, se puede concluir que la mayoría de los casos, siempre considerando las rocas y los vidrios, son buenas materias primas para su uso en la producción vitrocerámica, estando todos ellos dentro de las regiones óptimas según los métodos aplicados.

La excepción es la muestra GC19 la cual, según el método de GINSBERG, se localiza por encima del 70 % del vértice SAL lo que indica un exceso de cationes formadores de red.

DIAGRAMA DE RASCHIN-TSCHETVERITKOV

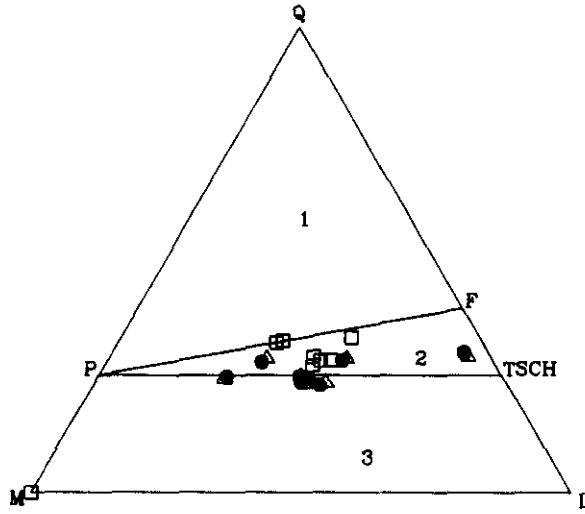
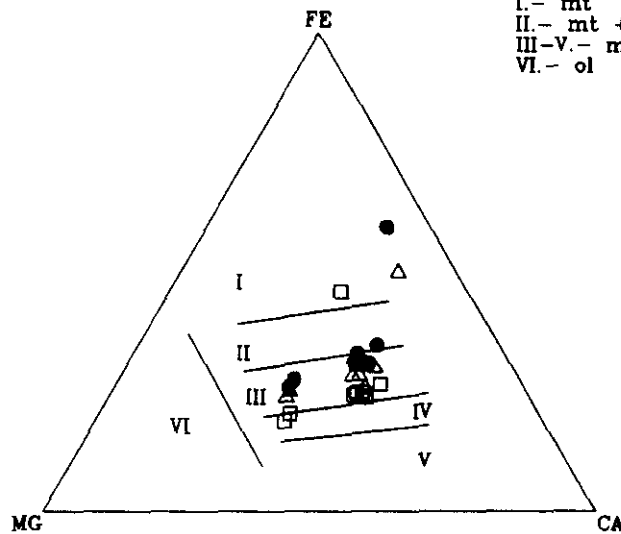


Fig. 24.- Triángulo de RASCHIN - TSCHETVERITKOV para las rocas y los vidrios originales. ( $\Delta$ ) rocas; ( $\square$ ) vidrios serie VO; ( $\bullet$ ) vidrios serie VR. Los valores de los vértices correspondientes se expresan en la TABLA VII. P = composición teórica del piroxeno; F = composición teórica del feldespato; TSCH = molécula de Tschermark. REGIÓN 1 (Q - P - F) = composiciones de alta viscosidad; REGIÓN 2 (F - P - TSCH) = región idónea de composición; REGIÓN 3 = desvitrificación de olivino no deseable.

DIAGRAMA DE LEBEDEVA



I.- mt  
II.- mt + px  
III-V.- mt + px + plg  
VI.- ol



FACULTAD CC. GEOLOGICAS  
BIBLIOTECA

Fig. 25.- Triángulo Catiónico de LEBEDEVA para las rocas y los vidrios originales. ( $\Delta$ ) rocas; ( $\square$ ) vidrios serie VO; ( $\bullet$ ) vidrios serie VR. Los valores de los vértices correspondientes se expresan en la TABLA VII. REGIÓN I = mt como fase primaria; REGIÓN II = cristalización simultánea de mt + px; REGIÓN III - V = cristalización conjunta de mt + px + plg; REGIÓN VI = desvitrificación de olivino.

Si se consideran los métodos de RASCHIN y LEBEDEVA, la roca y los vidrios GC19 quedaría fuera de las regiones óptimas indicando que se trata de unos fundidos de alta viscosidad. Para conseguir la desvitrificación, habría que elevar la temperatura y los tiempos de tratamiento para obtener la cristalización de la fase feldespática, mayoritaria en estos vidrios, ya que  $L \gg M$ , (ver TABLA VII).

Hay que decir, además, que los feldespatos presentan una débil velocidad de crecimiento cristalino con lo que sería un problema añadido a estos resultados. La adición de determinados agentes nucleantes, (*Mc MILLAN, 1982*), sería, en principio, el único medio de favorecer la cristalización en los vidrios que resultan de la fusión de esta roca.

Conviene tener en cuenta, que la validez de estos métodos para composiciones de este tipo, es decir predominantemente feldespáticas, es muy limitada ya que están desarrollados para composiciones más básicas, de tipo basáltico, en donde hay mayores contenidos de los componentes que intervienen en la formación de fases piroxénicas. De ahí, por ejemplo, que el vidrio VOGC19 no tenga representación en el triángulo de RASCHIN.

Todos los demás, teniendo en cuenta las pequeñas variaciones que se registran, pueden considerarse como buenas materias primas. De ellas, las que presentan unas composiciones más básicas, es decir, las muestras HI06, TF1, TF2, FT1 y LZ11, pueden clasificarse como óptimas. Dentro del triángulo catiónico de LEBEDEVA, todas ellas se ubican en los campos II, III y IV lo cual indica que no van a existir grandes diferencias en cuanto a la composición mineralógica final del material, aunque sí afectarían al orden de aparición de las distintas fases.

Así, en las muestras HI06, LG16, TF1, TF2 y GC02, tanto las rocas como los vidrios, se tenderá a que la primera fase en cristalizar sea la plagioclasa ya que  $L > M$  aunque ambos parámetros presentan valores muy semejantes en la mayoría de ellas. Sin embargo, en las muestras FT1 y LZ11 de naturaleza más básica, será la fase piroxeno la que cristalice en primer lugar al ser  $L < M$ .

Por otro lado, los resultados obtenidos también indican que las magnetitas o fases de Fe/Ti no se van a presentar como una fase previa de equilibrio apareciendo de forma conjunta con las demás fases.

Aunque, a priori, estos métodos de evaluación sobre la bondad de una determinada materia prima para su uso en la industria vitrocerámica pueden considerarse como válidos, están diseñados para procesos de tipo petrúrgico o de cristalización primaria, es decir, para tratamientos térmicos de enfriamiento desde temperatura de fusión. También, en los cálculos de KOTLOVA no se tienen en cuenta los óxidos de Fe consumidos en la formación de magnetita durante la nucleación o el efecto de otros componentes como el fósforo, por lo que sería válido para unas condiciones experimentales en las que no se permitiera la precipitación de estos óxidos, condiciones que no son reales en los procesos de obtención de materiales vitrocerámicos.

Aún así, han de considerarse métodos indicativos de lo que puede suceder con una materia prima dada y, siempre, partiendo de la base de un perfecto conocimiento de la composición química inicial. Máxime si los tratamientos térmicos de desvitrificación posteriores se realizan por "vía vitrocerámica", es decir, en procesos de cristalización secundaria de un vidrio previamente obtenido por fusión de la materia prima considerada.

### **III. 2.- CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y MICROESTRUCTURAL DE LOS VIDRIOS ORIGINALES**

El análisis mineralógico por DRX de los vidrios originales obtenidos, tanto de la serie VO como de la serie VR, indica que son, en general, materiales no cristalinos, es decir, no presentan picos de difracción que correspondan a estructuras cristalinas.

No se observan diferencias en los diagramas de DRX entre los vidrios de las series VO y VR. Únicamente, los vidrios VOGC19 y VRGC19 y, VOLZ11 y VRLZ11 presentan un fondo más pronunciado que el resto.

Desde el punto de vista microestructural, sin embargo, existen diferencias cuando se observan estos vidrios a elevados aumentos por MET, (*Lámina 2*).

Así, los vidrios VOHI06 y VRHI06 presentan restos de infundidos y en el primer caso, además, aparecen pequeñas gotitas atribuidas a inmiscibilidad líquido - líquido, (*Lámina 2 a*)). Los vidrios VOLG16 y VRLG16 son muy homogéneos. Aunque en ambos se aprecian gotitas de inmiscibilidad líquida, es el VOLG16 quien presenta este fenómeno en mayor extensión, (*Lámina 2 b*)). El mismo efecto se produce en los vidrios de las serie VO y VR para las muestras TF1 y TF2, (*Lámina 2 c*) y *d*)). Y también, la misma tendencia presentan los vidrios VOGC02 y VRGC02, (*Lámina 2 e*)), así como los vidrios VOFT1 y VRFT1 (*Lámina 2 f*)).

Por otro lado, en la *Fig. 26* puede verse, que los vidrios VOGC19 y VRGC19 son bastante heterogéneos estando constituidos por restos de la roca original con texturas alargadas, en el VOGC19 y, con microcristales prismáticos en el vidrio VRGC19. Asimismo, los vidrios VOLZ11 y VRLZ11 son también bastante microheterogéneos, mostrando restos de la roca original. Estas pequeñas diferencias microestructurales observadas en estos cuatro vidrios, parece que se pueden correlacionar con la mayor o menor amplitud del fondo en los difractogramas de DRX, como puede verse en dicha *Figura*.

Así pues, aunque por DRX en general los vidrios no muestran diferencias, todos ellos presentan fenómenos de separación de fases o inmiscibilidad líquido - líquido. Se ha comprobado, también, que este fenómeno es más intenso cuando los vidrios se funden en una atmósfera predominantemente oxidante, (serie VO).

Dada la composición simplificada de estos vidrios,  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , era de prever la existencia de estos fenómenos de inmiscibilidad líquida debido al efecto combinado de los óxidos modificadores CaO, MgO y FeO, (*RINCÓN et al, 1982*). Por el mayor contenido de FeO en los vidrios VR, éstos deberían presentar un mayor desarrollo de separación de fases, ya que este óxido aumenta el área de inmiscibilidad en los sistemas ternarios de  $\text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . La relativa disminución de este fenómeno observada, puede deberse a la deficiencia de oxígeno en la atmósfera en el proceso de fusión.



**Lámina 2.-** Microestructura de los vidrios originales observadas por microscopía electrónica de transmisión, (MET). La preparación de las muestras, se ha hecho por el método de réplica directa, (ver Cap. II):

**Serie VO.-** Vidrios originales obtenidos en atmósfera predominantemente oxidante, (horno eléctrico). Columna de la izquierda.

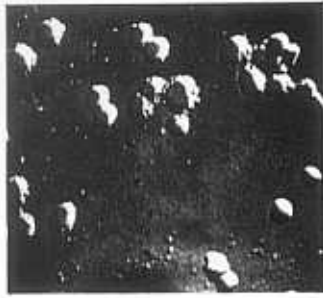
**Serie VR.-** Vidrios originales obtenidos en atmósfera predominantemente reductora, (horno de gas, propano). Columna de la derecha.

<b>Fotos a).- Vidrios</b>	VOHI06	y	VRHI06.
<b>Fotos b).- Vidrios</b>	VOLG16	y	VRLG16.
<b>Fotos c).- Vidrios</b>	VOTF1	y	VRTF1.
<b>Fotos d).- Vidrios</b>	VOTF2	y	VRTF2.
<b>Fotos e).- Vidrios</b>	VOGC02	y	VRGC02.
<b>Fotos f).- Vidrios</b>	VOFT1	y	VRFT1.

# LÁMINA 2

serie VO

serie VR

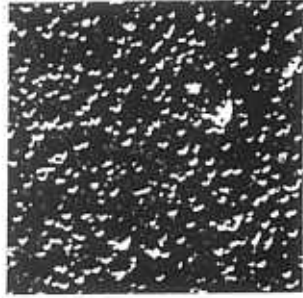


x 5600

← a →



x 14100



x 14100

← b →



x 14100

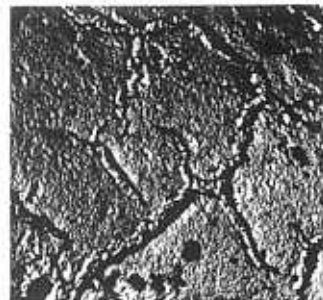


x 14100

← c →



x 14100



x 14100

← d →



x 14100

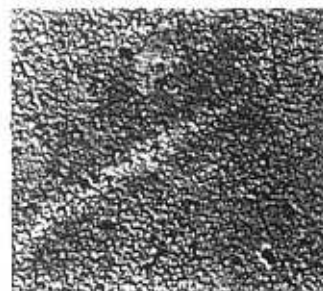


x 14100

← e →



x 14100



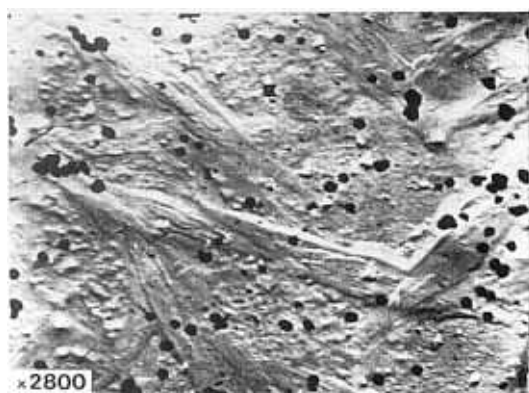
x 14100

← f →

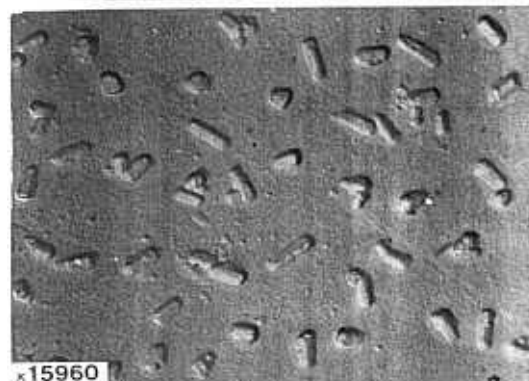
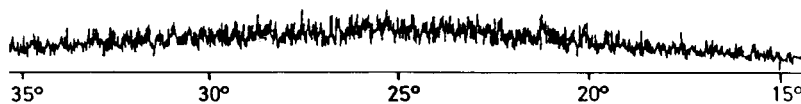


x 5600

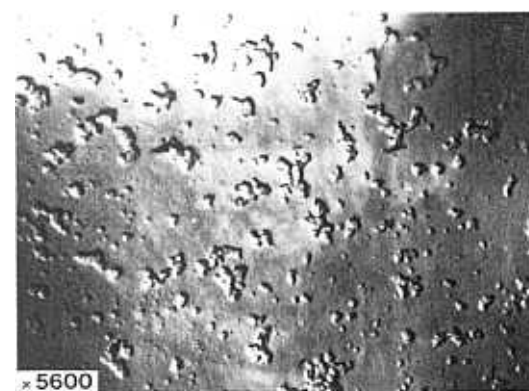
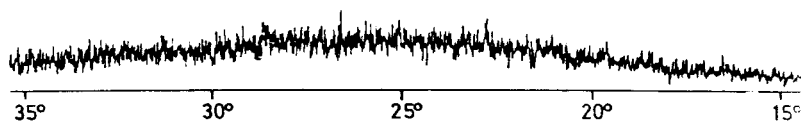




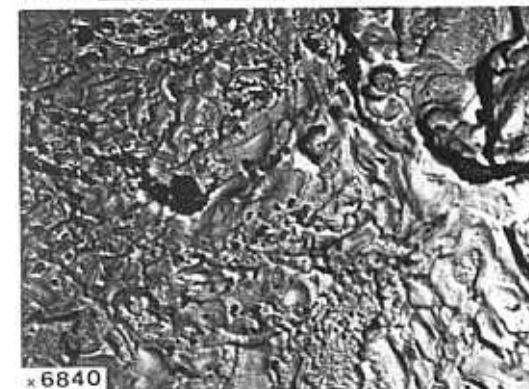
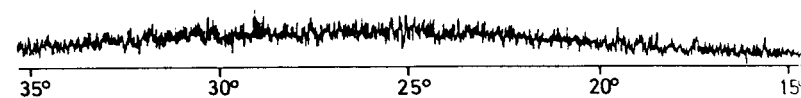
VOGC 19



VRGC 19



VOLZ 11



VRLZ 11

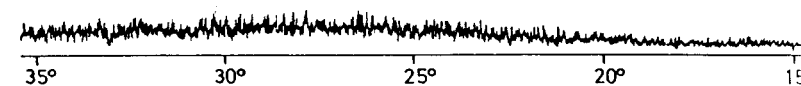


Fig. 26.- Micrografías de MET y difractogramas de DRX, correspondientes a los vidrios: a).- VOGC19 y VRGC19; b).- VOLZ11 y VRLZ11. Existe cierta correlación entre la microestructura observada en los vidrios y la mayor o menor amplitud de los fondos registrados por DRX.



El mismo fenómeno se ha observado en vidrios de  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  por RINCÓN, 1984, atribuyendo dicha diferencia a la mayor o menor presencia de oxígeno en la fusión.

Una vez caracterizados microestructuralmente los vidrios originales, se ha procedido al estudio térmico de los mismos, ya que su tendencia a la desvitrificación y, por tanto, a la nucleación y cristalización está íntimamente relacionado con su comportamiento térmico.

Respecto al comportamiento de la viscosidad con la temperatura, se ha observado por microscopía de calefacción, ( MC o HSM, TABLA VIII) que las rocas y vidrios considerados, tienen un punto de fluidez entre los  $1200^\circ\text{C}$  y  $1260^\circ\text{C}$ , a excepción de la traquita, muestra GC19, que presenta un punto de fluidez de entre los  $1340^\circ\text{C}$  y los  $1420^\circ\text{C}$ .

**TABLA VIII.- PUNTOS FIJOS VISCOSIDAD - TEMPERATURA POR MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN (MC o HSM), (\*).**

MUESTRA ROCA VIDRIO		Pto. de CONTRACCION	Pto. de REBLANDECIMIENTO	Pto. de MEDIA BOLA	Pto. de FLUIDEZ
HI08	Roca	920°C	1120°C	1140°C	1200°C
	VO	820°C	1130°C	1135°C	1140°C
	VR	1080°C	1110°C	1120°C	1200°C
LG18	Roca	1130°C	1180°C	1170°C	1200°C
	VO	1150°C	1160°C	1165°C	1200°C
	VR	920°C	1140°C	1180°C	1210°C
TF1	Roca	1040°C	1125°C	1130°C	1200°C
	VO	820°C	1120°C	1140°C	1180°C
	VR	1040°C	1120°C	1140°C	1200°C
TF2	Roca	1080°C	1110°C	1120°C	1200°C
	VO	1000°C	1140°C	1142°C	1200°C
	VR	1110°C	1120°C	1140°C	1200°C
GC02	Roca	1080°C	1080°C	1140°C	1220°C
	VO	939°C	1100°C	1134°C	1252°C
	VR	1020°C	1090°C	1100°C	1200°C
GC19	Roca	1040°C	1160°C	1280°C	1340°C
	VO	1000°C	1100°C	1285°C	1420°C
	VR	940°C	1100°C	1220°C	1340°C
FT1	Roca	1120°C	1145°C	1150°C	1220°C
	VO	800°C	1120°C	1130°C	1200°C
	VR	1000°C	1120°C	1140°C	1200°C
LZ11	Roca	1120°C	1150°C	1160°C	1200°C
	VO	820°C	1140°C	1160°C	1220°C
	VR	1040°C	1130°C	1140°C	1210°C

(\*).- Los puntos fijos de viscosidad, corresponden a cambios en la geometría de las probetas durante el ensayo por MC. Pto. de Contracción =  $10^{10}$ poises; Pto. de Reblandecimiento =  $10^6$ poises; Pto. de Media Bola =  $10^{4.5}$  poises; Pto. de Fluidez =  $10^{4.2}$ poises. (Ver Cap. II).

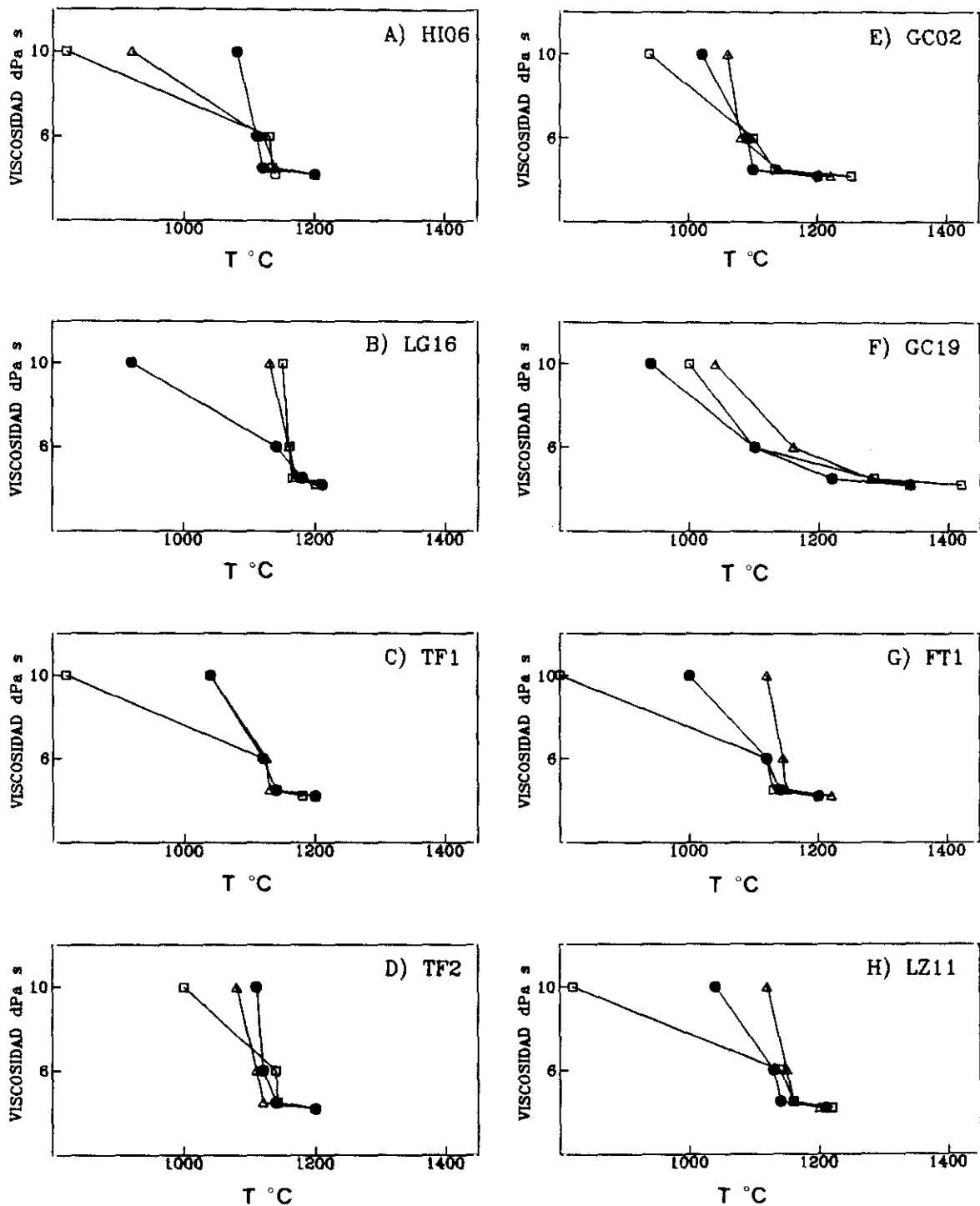


Fig. 27.- Curvas de variación de la viscosidad,  $\eta$ , frente a la temperatura determinadas a partir de los ensayos de microscopía de calefacción (MC o HSM), (ver Cap II y texto). (Δ) rocas; (□) vidrios serie VO; (●) vidrios serie VR.

Como era de esperar, los puntos de fluidez de los vidrios originales son más bajos que los de las rocas, siendo este descenso mayor, también en el caso de los vidrios correspondiente a la muestra GC19.

Las curvas de variación de la viscosidad con la temperatura, (*Fig. 27*), presentan un brusco cambio de pendiente en un intervalo corto de temperaturas, correspondiendo este comportamiento al de los denominados "vidrios cortos", que son los adecuados para su moldeo por colaje, (*FERNÁNDEZ NAVARRO, 1991*).

Una vez más, el comportamiento de los vidrios GC19 difiere de los anteriores, de manera, que estos vidrios tienen una suave bajada de viscosidad con la temperatura como correspondería a vidrios más convencionales, más aptos para otro tipo de moldeo.

Puede decirse en general, que cuanto más básica es la composición de la roca y de los vidrios correspondientes, la variación de la viscosidad con la temperatura da lugar a una pendiente mucho más acentuada en un intervalo de temperaturas más reducido, lo que indica, una mayor tendencia y más rápida desvitrificación, de acuerdo con el comportamiento teórico de la cristalización en vidrios respecto a la variación de la viscosidad, (ver apartado teórico I.1).

En la *Fig. 28*, se muestra la variación de la viscosidad con la inversa de la temperatura, determinada por el método DRAG FORCE, (DF), para los vidrios originales de la serie VR.

El vidrio VRGC02, presenta una disminución normal de la viscosidad con la temperatura en el intervalo térmico 1300°C - 1525°C. Sin embargo, los vidrios VRLG16 y VRFT1, muestran un crecimiento anómalo de la viscosidad con la temperatura en el intervalo 1250°C - 1350°C. Los vidrios VRTF1, VRTF2 y VRHI06, ensayados en el intervalo 1200°C - 1400°C, se comportan de una manera normal con la temperatura hasta un determinado punto en que hay un cambio brusco de la viscosidad.

Aunque, los resultados no son los que cabría esperar para vidrios convencionales, en los que la viscosidad normalmente disminuye con la temperatura, sin embargo, permiten diferenciar tres comportamientos distintos que se corresponden con su diferente tendencia a la desvitrificación.

En este ensayo, aún siendo una medida directa, durante el proceso de calentamiento para llevar al vidrio a su estado de fusión, se producen cristalizaciones de varias geometrías, tamaños y fracción de volumen que afectan a las propiedades de fluencia del mismo. Los fuertes cambios microestructurales durante el calentamiento afectan, por tanto, al comportamiento de viscosidad.

Por otro lado, efectos más complicados como la interacción fundido - crisol o efectos de difusión de elementos o pares de elementos que deshomogeneizan este tipo de vidrios y, que han sido registrados en fundidos de basaltos, (*BEKERBILE et al, 1982*), pueden explicar el "anómalo" comportamiento observado.

Determinaciones experimentales en intervalos térmicos similares en escorias de composición semejante, muestran las mismas tendencias debido a sus altos contenidos en óxidos de hierro y titanio, (*WINTER, 1959, HANDFIELD et al, 1972*).



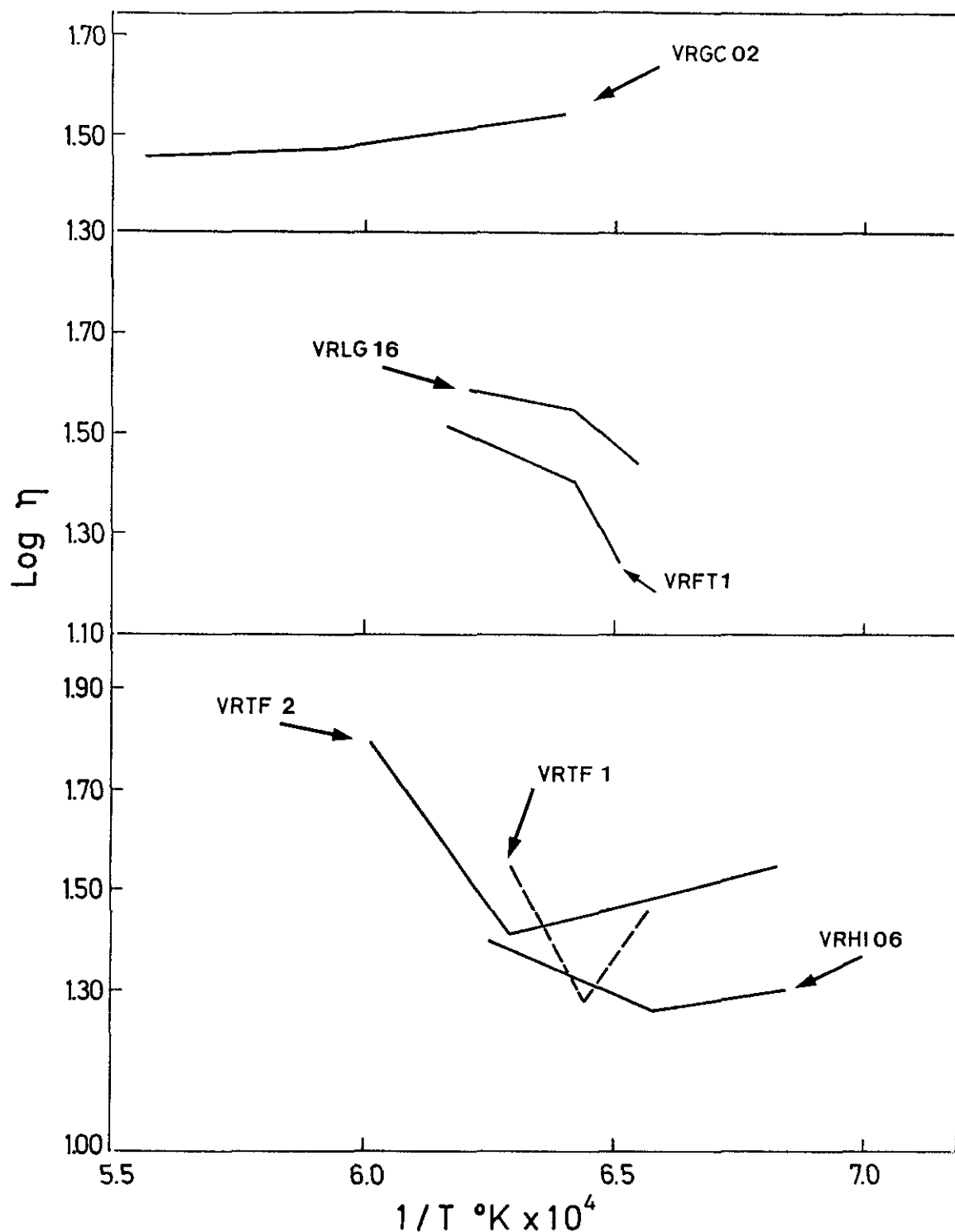


Fig. 28.- Variación de la viscosidad frente a la inversa de la temperatura determinada por el método DRAG FORCE, para los vidrios de la serie VR. El comportamiento anómalo que se registra en estos vidrios, se debe a los cambios microestructurales que se producen durante el calentamiento.

Por tanto, el método DF de medida de viscosidad, aún dando valores reales de viscosidad, no es adecuado para determinar variaciones de viscosidad en vidrios con alta tendencia a la desvitrificación y composiciones complejas tales como los vidrios de rocas aquí obtenidos, (VICENTE-MINGARRO et al, 1992).

En la Fig. 29, se muestra la variación del ángulo de contacto de los vidrios originales con la temperatura. Se observa un comportamiento muy semejante al de la variación de la viscosidad con la temperatura determinada por MC (HSM).

En general, todos los vidrios muestran una bajada brusca del ángulo de contacto, desde  $\theta = 70^\circ$  a  $\theta = 10^\circ - 20^\circ$ , en un intervalo de temperatura de unos  $10^\circ\text{C}$ .

Sin embargo, la misma variación de  $\theta$ , en los vidrios VOGC19 y VRGC19, precisa de unos  $200^\circ\text{C}$  de intervalo térmico. Los vidrios VOGC02 y VRGC02, estarían en una situación intermedia.

Este comportamiento, está relacionado con la composición y la relativa tendencia a la cristalización de los diferentes vidrios, confirmando la menor tendencia a la desvitrificación de los vidrios, VO y VR, correspondientes a las muestras GC19 y GC02, de composiciones más sálicas.

En la TABLA IX, se recogen los valores del ángulo de contacto o de "mojado" para las temperaturas de fluidez de los vidrios estudiados.

**TABLA IX.- ÁNGULO DE CONTACTO (DE MOJADO) PARA LAS TEMPERATURAS DE FLUIDEZ EN LOS VIDRIOS, (\*).**

MUESTRA VIDRIO		ÁNGULO $\theta$ (MOJABILIDAD)	TEMPERATURA DE FLUIDEZ
HI06	VOHI06	$20^\circ$	$1140^\circ\text{C}$
	VRHI06	$12^\circ$	$1200^\circ\text{C}$
LG16	VOLG16	$20^\circ$	$1200^\circ\text{C}$
	VRLG16	$10^\circ$	$1210^\circ\text{C}$
TF1	VOTF1	$12^\circ$	$1180^\circ\text{C}$
	VRTF1	$12^\circ$	$1200^\circ\text{C}$
TF2	VOTF2	$12^\circ$	$1200^\circ\text{C}$
	VRTF2	$11^\circ$	$1200^\circ\text{C}$
GC02	VOGC02	$9^\circ$	$1252^\circ\text{C}$
	VRGC02	$12^\circ$	$1200^\circ\text{C}$
GC19	VOGC19	$24^\circ$	$1420^\circ\text{C}$
	VRGC19	$17^\circ$	$1340^\circ\text{C}$
FT1	VOFT1	$12^\circ$	$1200^\circ\text{C}$
	VRFT1	$12^\circ$	$1200^\circ\text{C}$
LZ11	VOLZ11	$17^\circ$	$1220^\circ\text{C}$
	VRLZ11	$13^\circ$	$1210^\circ\text{C}$

(\*).- El ángulo de contacto o de "mojado", es el formado por la muestra con el porta de alúmina utilizado en los ensayos de MC. La temperatura de Fluidez es la correspondiente al pto. de Fluidez determinado por MC.

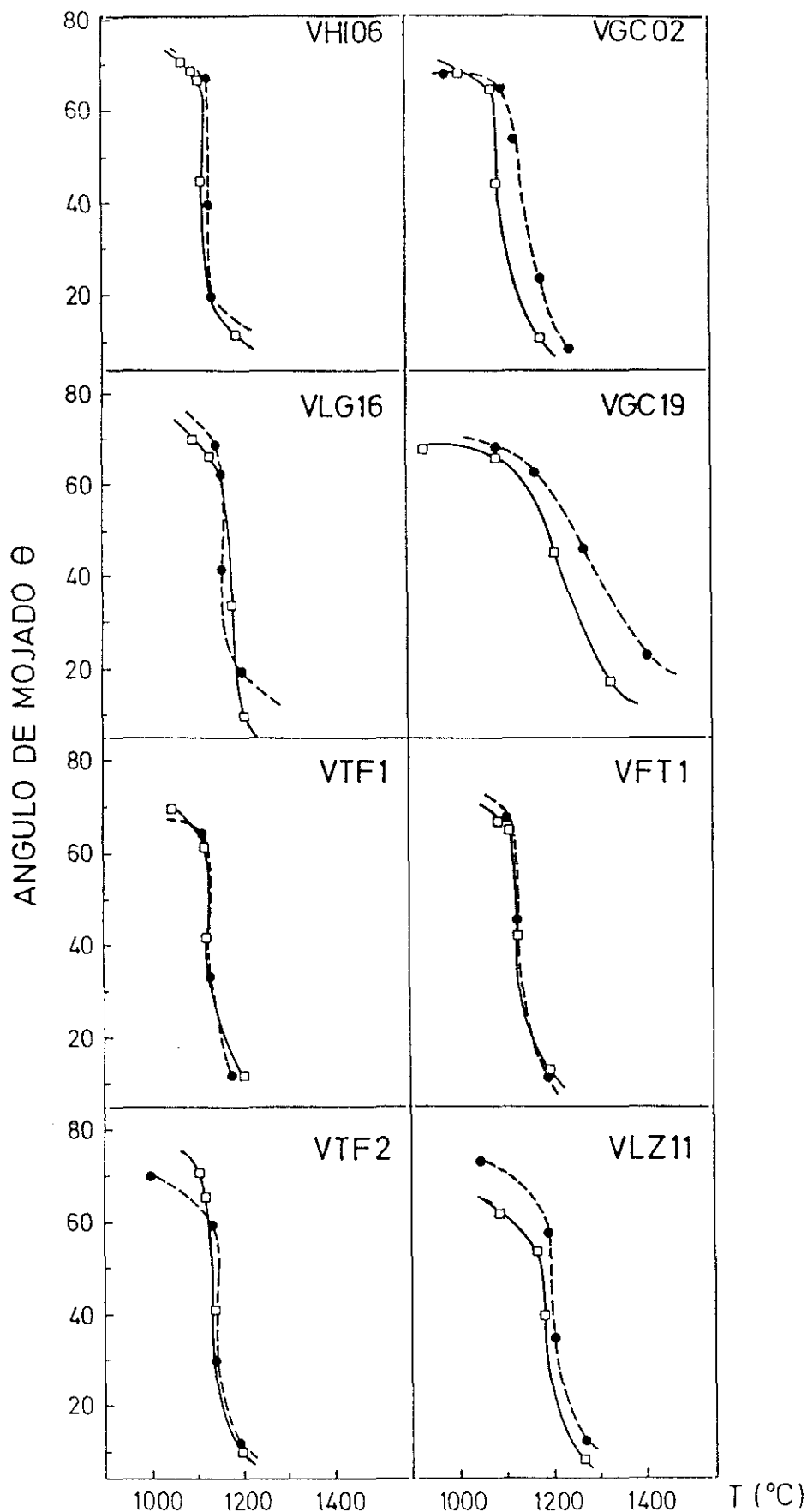


Fig. 29.- Variación del ángulo de contacto o de "mojado" ( $\theta$ ), con la temperatura. ( $\square$ ) vidrios de la serie VO; ( $\bullet$ ) vidrios de la serie VR. Todos los vidrios muestran una tendencia similar al comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura, (ver Fig. 27).

Los resultados obtenidos en los ensayos de ATD, se muestran en la Fig. 30 y en la TABLA X. En la mayor parte de estos vidrios aparecen tres picos exotérmicos que corresponden a los intervalos de desvitrificación de otras tantas fases cristalinas: un primer pico en el intervalo 838°C - 890°C; un segundo pico en el intervalo 1040°C - 1100°C y un tercer pico por encima de los 1150°C. En el caso del vidrio VOLZ11, se presentan sólo dos picos muy diferenciados a 860°C y a 1100°C.

Los vidrios VO y VR correspondientes a la muestra GC19, presentan una amplia banda exotérmica desde los 1000°C, lo que indicaría un ordenamiento progresivo de su estructura pero sin distinguirse la formación de ninguna fase cristalina.

**TABLA X.- ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DE LAS ROCAS Y DE LOS VIDRIOS, (\*).**

MUESTRA ROCA VIDRIO		ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL				
		1° Pico	2° Pico	3° Pico	Pesada (g)	Tipo Pico
HI06	Roca				0.18061	ENDOTÉRMICO
	VO	880°C	1060°C	1170°C	0.12947	EXOTÉRMICOS
	VR	838°C	1068°C	1160°C	0.18244	EXOTÉRMICOS
LG16	Roca				0.17143	ENDOTÉRMICO
	VO	940°C	1040°C	1120°C	0.18179	EXOTÉRMICOS
	VR	877°C	1045°C	1163°C	0.14923	EXOTÉRMICOS
TF1	Roca				0.15537	ENDOTÉRMICO
	VO	867°C	1069°C	1167°C	0.22829	EXOTÉRMICOS
	VR	843°C	1083°C	1167°C	0.23981	EXOTÉRMICOS
TF2	Roca				0.23818	ENDOTÉRMICO
	VO	877°C	1050°C	1167°C	0.20248	EXOTÉRMICOS
	VR	850°C	1054°C	1167°C	0.13731	EXOTÉRMICOS
GC02	Roca				0.16093	ENDOTÉRMICO
	VO	880°C	1060°C	1150°C	0.16565	EXOTÉRMICOS
	VR	854°C	1079°C		0.16366	EXOTÉRMICOS
GC19	Roca				0.26476	ENDOTÉRMICO
	VO	Sin picos ATD. Poca tendencia a la desvitrificación			0.29428	TENDENCIA EXOTÉRMICA
	VR				0.17208	
FT1	Roca				0.20508	ENDOTÉRMICO
	VO	877°C	1071°C	1160°C	0.19456	EXOTÉRMICOS
	VR	833°C	890°C	1090°C	0.20427	EXOTÉRMICOS
LZ11	Roca				0.27447	ENDOTÉRMICO
	VO	860°C		1100°C	0.36227	EXOTÉRMICOS
	VR	842°C	922°C	1113°C	0.23421	EXOTÉRMICOS

(\*).- La naturaleza endotérmica de los ATD correspondientes a las rocas, se explica porque el proceso de fusión implica la destrucción de estructuras cristalinas ya existentes. Los termogramas resultantes de los vidrios, se muestran en la Fig. 30.

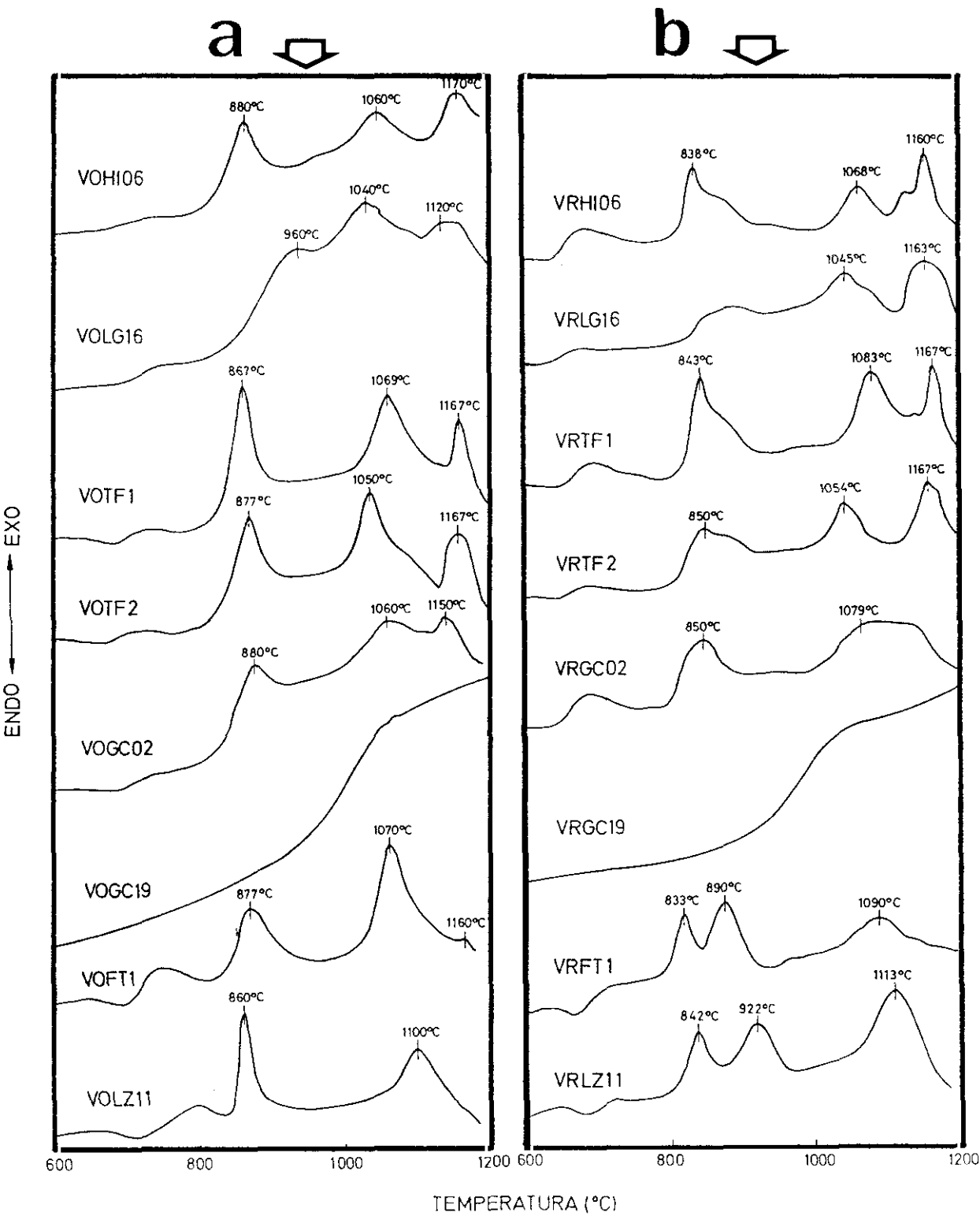


Fig. 30.- Termogramas de ATD correspondientes a los vidrios originales: a) vidrios de la serie VO; b) vidrios de la serie VR.

Cuando se comparan los vidrios de la serie VO y los de la serie VR, se comprueba que los termogramas obtenidos para los VR son más complejos. El primer pico se desdobra dando lugar a dos picos, lo que indicaría la presencia de una segunda fase o de una transformación de fase. Como se verá más adelante, por DRX el primer pico o, los dos primeros picos según los vidrios, debe corresponder a cristalizaciones de piroxenos. Los picos de alta temperatura, deben de corresponder a fases feldespáticas de tipo plagioclasa.

Con objeto de conocer la tendencia relativa a la cristalización de estos vidrios, se han calculado las energías de activación para cada fase cristalina a partir de los picos obtenidos en los termogramas de ATD.

Basándose en los cálculos de *MAROTTA et al, 1982*, las temperaturas de los puntos de inflexión de los picos exotérmicos, ( $T_{f1}$  y  $T_{f2}$ ), están relacionados con las energías de activación de la cristalización según la expresión:

$$\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_{f1}} - \frac{1}{T_{f2}} \right) = k$$

[37]

en donde k es una constante que vale 1.59 para cristalización superficial y 0.64 para cristalización en volúmen. Dicha expresión, permite estimar de una manera sencilla las energías de activación correspondientes cuando los picos están bien definidos.

La TABLA XI, recoge los resultados obtenidos, siguiendo el método indicado para los vidrios originales.

TABLA XI.- ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN DE LA CRISTALIZACIÓN, (\*).

MUESTRA VIDRIO		ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (kcal/mol) SEGÚN PICOS ATD					
		1º Pico		2º Pico		3º Pico	
		$E_{av}$	$E_{cr}$	$E_{av}$	$E_{cr}$	$E_{av}$	$E_{cr}$
HI06	VOHI06	159	64	106	43	318	128
	VRHI06	159	64	159	64	318	128
LG16	VOLG16	64	28	106	43	80	32
	VRLG16	-	-	80	32	106	43
TF1	VOTF1	227	91	106	43	318	128
	VRTF1	80	32	159	64	318	128
TF2	VOTF2	80	32	159	64	318	128
	VRTF2	106	43	159	64	318	128
GC02	VOGC02	106	43	106	43	318	128
	VRGC02	106	43	45	18	-	-
GC19	VOGC19	No tiene una tendencia clara a la desvitrificación. Es un vidrio muy estable en el cual no se detectan picos exotérmicos en los ensayos de ATD.					
	VRGC19						
FT1	VOFT1	122	49	159	64	-	-
	VRTF1	159	64	159	64	106	43
LZ11	VOLZ11	318	128	106	43	-	-
	VRLZ11	318	128	106	43	159	64

(\*).- Calculadas según el método de *MAROTTA et al, 1982*, a partir de los datos obtenidos en los ensayos de ATD.

Este método, ya ha sido aplicado en vidrios semejantes, también de composición basáltica, (*HIDALGO et al, 1988*).

Estudiando la TABLA XI, puede observarse que la  $E_{vol}$ , (energía de activación de volumen), es menor e todos los casos que la  $E_{sup}$ , (energía de activación de superficie), lo que indica una mayor facilidad, en estos vidrios, para la cristalización en volumen.

Por otro lado, a la luz de estos datos, no se puede establecer una clara diferencia entre la mayor o menor tendencia a cristalizar de unos u otros vidrios en función de la atmósfera de fusión.

Respecto al comportamiento dilatométrico de estos vidrios, las correspondientes curvas de dilatación presentan un hábito semejante al de los vidrios convencionales. Únicamente, los vidrios de la muestra GC19, VO y VR, presentan unas curvas de dilatación en las que, no se distinguen bien los puntos de inflexión correspondientes a las temperaturas de transformación vítrea, ( $T_g$ ), y de reblandecimiento dilatométrico, ( $T_R$ ).

La *Fig. 31*, muestra, como ejemplo, las curvas dilatométricas de los vidrios VOHI06 y VRHI06, así como sus primeras derivadas, a partir de las cuales se pueden calcular las  $T_g$  y  $T_R$  correspondientes. Ambas temperaturas, que son parámetros característicos de cualquier vidrio, permiten deducir el comportamiento a la desvitrificación y el tipo de nucleación dominante que se daría en cada caso, (*UHLMAN, 1972*).

De acuerdo con este autor, si el cociente  $T_g / T_R < 0,6$  el mecanismo de nucleación dominante es de tipo homogéneo y, la temperatura máxima de nucleación será más elevada que la  $T_g$ , es decir, que la temperatura de transformación vítrea. Si, por el contrario, el cociente  $T_g / T_R > 0,6$  el mecanismo de nucleación dominante es de tipo heterogéneo y la temperatura máxima de nucleación es menor que la temperatura de transformación vítrea.

Aplicando este criterio a los vidrios originales obtenidos y, a partir de los valores de  $T_g$  y  $T_R$ , expresados en la TABLA XII, parece, que tanto en los vidrios VO como en los vidrios VR, los mecanismos de nucleación dominantes que se darían en tratamientos térmicos para lograr la desvitrificación, serían de tipo heterogéneo, ya que la relación  $T_g / T_R > 0,6$  en todos los vidrios. Dicha relación, varía entre 0,94 - 0,98 en los vidrios de la serie VO y, entre 0,94 - 0,97 en los de la serie VR. Asimismo, estos valores implicarían una temperatura de máxima nucleación inferior a las temperaturas de transformación vítrea correspondientes.

La temperatura de máxima nucleación, que se han estimado para estos vidrios, están entre los 400°C y los 550°C, según se ha comprobado experimentalmente durante los ensayos de las medidas de conductividades eléctricas. También, según los ensayos de MC y ATD, se ha comprobado que son vidrios con una alta tendencia a la desvitrificación. Pero, teniendo en cuenta, que ni en la obtención de los vidrios ni en los tratamientos térmicos posteriores, se han utilizado tipo alguno de aditivos que ejercieran como agentes fundentes o nucleantes, no cabe considerar que los mecanismos de nucleación sean estrictamente heterogéneos. (En capítulos posteriores, se discute sobre este aspecto tomando como base, fundamentalmente, las observaciones microestructurales realizadas en los diferentes tratamientos térmicos aplicados a los vidrios).

TABLA XII.- VALORES DE  $\alpha$ ,  $T_g$  Y  $T_R$  PARA LOS VIDRIOS VO Y VR, (\*).

VIDRIO	$\alpha$ ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_R$ ( $^\circ\text{C}$ )	VIDRIO	$\alpha$ ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_R$ ( $^\circ\text{C}$ )
VOHI06	7.27	640	680	VRHI06	6.02	650	690
VOLG16	6.63	-	500	VRLG16	4.77	650	690
VOTF1	3.59	670	710	VRTF1	5.46	650	670
VOTF2	3.78	680	710	VRTF2	5.56	650	675
VOGC02	7.30	660	705	VRGC02	6.31	650	700
VOGC19	8.67	700	700	VRGC19	6.31	700	730
VOFT1	3.83	680	695	VRFT1	6.31	660	680
VOLZ11	5.80	650	675	VRLZ11	6.18	670	690

(\*).-  $\alpha$  = Coeficiente de dilatación térmica, calculado a partir de los ensayos dilatométricos, según se expresa en el Cap. II.  $T_g$  = temperatura de transformación vítrea;  $T_R$  = temperatura de reblandecimiento dilatométrico. La  $T_g$  y la  $T_R$  se han determinado a partir de las primeras derivadas de las curvas dilatométricas correspondientes a cada vidrio, (ver Fig. 31).

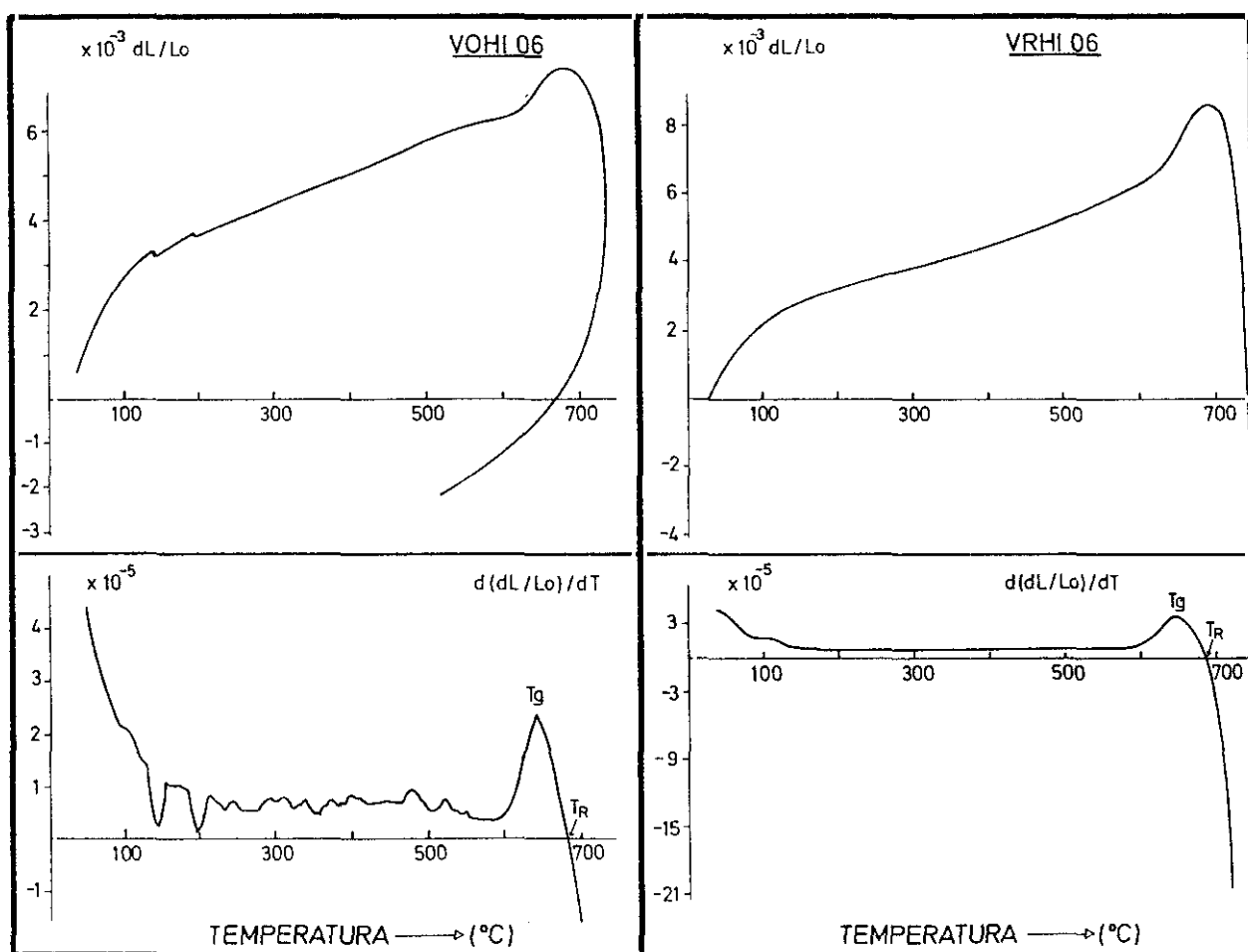


Fig. 31.- Curvas dilatométricas, (gráficas superiores) para los vidrios VOHI06, izda., y VRHI06, dcha. Las gráficas inferiores, representan las primeras derivadas respectivamente. A partir de estas curvas, pueden determinarse las temperaturas de transformación vítrea,  $T_g$  y de reblandecimiento dilatométrico,  $T_R$ .



Los coeficientes de dilatación determinados en los vidrios, abarcan un amplio intervalo. Así, los valores para ambas familias de vidrios son:

	$\Delta\alpha \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \text{ ( } \pm \sigma_n \text{ )}$
Vidrios de la Serie VO, (atmósfera oxidante)	35.9 - 86.7 ( $\pm$ 18.1 )
Vidrios de la Serie VR, (atmósfera reductora)	47.7 - 63.1 ( $\pm$ 5.2 )

Se ha comprobado, pues, que el intervalo de variación del coeficiente de dilatación,  $\alpha$ , es menos disperso cuando se obtienen los vidrios en atmósfera predominantemente reductora, (horno de gas, serie VR). Los valores obtenidos son, en general, inferiores a los de vidrios calcosódicos convencionales y, semejantes, especialmente en los VOTF1, VOTF2, VOFT1 y VRLG16, a vidrios resistentes al choque térmico del tipo Pyrex o Durán.

Por otro lado, no puede decirse a la vista de los resultados, TABLA XII, que la atmósfera del horno tenga una clara influencia ni sobre el coeficiente de dilatación ni sobre los valores de las temperaturas  $T_g$  y  $T_R$ . Los valores de  $T_g$ , están en el intervalo aproximado de 640°C - 700°C, tanto para uno como para otro tipo de vidrios. De la misma manera, no existen diferencias notables entre los valores de  $T_R$ , que se mueven en el intervalo 675°C - 730°C. Estos valores de  $T_g$  y  $T_R$ , están por encima de los que corresponden a vidrios convencionales cuyos valores de  $T_g$  se encuentran entre los 500°C y los 560°C.

Como conclusión, desde el punto de vista de la caracterización física, (propiedades térmicas), todos los vidrios originales obtenidos tienen un comportamiento muy similar, si bien, se obtienen valores más homogéneos y menos dispersos en los vidrios de la serie VR.

Sin embargo, microestructuralmente pueden establecerse diferencias entre los dos grupos de vidrios. Así, son los de la serie VR, obtenidos en horno de gas con atmósfera predominantemente reductora, los que presentan un menor grado de inmiscibilidad líquida y, en general, un aspecto más homogéneo.

### **III.3.- MATERIALES VITROCERÁMICOS**

A partir de los vidrios originales obtenidos por la fusión de las rocas seleccionadas y una vez realizada su caracterización química, física y microestructural, se ha procedido al tratamiento térmico de los mismos con el objeto de obtener vidrios desvitrificados, es decir, materiales vitrocrystalinos, los cuales, dependiendo de su grado de desvitrificación, serán después caracterizados para su aplicación como materiales vitrocerámicos.

Se han realizado tratamientos térmicos por "vía petrúrgica" y por "vía vitrocerámica". En el primer caso se han tomado como materia prima los vidrios de la serie VO mientras que los materiales obtenidos por vía vitrocerámica se han desarrollado a partir de los vidrios de la serie VR.

En los apartados siguientes, se expresan los procedimientos seguidos en cada caso así como los resultados obtenidos, sus diferencias y sus caracterizaciones microanalíticas y microestructurales.

#### **III.3.1.-PROCESO PETRÚRGICO**

Dado que la mayoría de los materiales vitrocerámicos de rocas basálticas que existen comercializados en el mundo, se fabrican por "vía petrúrgica", es decir, según tratamientos de nucleación y cristalización a partir del enfriamiento lento del fundido desde la temperatura de fusión, se ha considerado interesante el estudio de la desvitrificación en los vidrios originales por "vía petrúrgica".

Para ello, se han tomado como material de partida los vidrios de la serie VO, aquellos obtenidos por la fusión de las materias primas en horno eléctrico. Los ensayos se han realizado en dos etapas sucesivas:

- En una primera etapa, se han llevado a cabo ensayos de enfriamiento brusco, ("quenching"), desde temperatura de fusión a temperaturas fijadas previamente, con el fin de identificar las fases cristalinas que van a desvitrificar en los vidrios. Las temperaturas elegidas, corresponden a las temperaturas de los picos exotérmicos registrados en los ensayos de ATD para cada vidrio, ya que estos picos son indicativos de la formación de una fase cristalina en un material amorfo, como son los vidrios originales de los que se parte. La metodología seguida para la realización de estos ensayos, ha sido similar a la utilizada usualmente en los estudios de diagramas de equilibrio de fases y en petrología experimental, (YODER *et al*, 1962; DEER *et al*, 1975, 1978; MORSE, 1980; COX *et al*, 1989, etc...).

- Después de conocer qué fases cristalinas pueden, o deben, desvitrificar en estos vidrios, se ha procedido, en una segunda etapa, al estudio del comportamiento de los mismos simulando un proceso petrúrgico, en el cual los vidrios han sido enfriados a una velocidad relativamente lenta y continua desde temperatura de fusión hasta 800°C. La razón por la que no se ha realizado el enfriamiento hasta temperatura ambiente, es porque el intervalo térmico en el que interesa estudiar la microestructura es, precisamente, hasta los 800°C, temperatura por encima de la cual todos los vidrios originales registran picos exotérmicos según los ATD.

El objetivo de estos ensayos es, pues, la identificación de las fases que cristalizan y la microestructura desarrollada en el intervalo térmico dentro del cual, teóricamente, estos vidrios desvitrifican.

### III.3.1.1.- Ensayos de enfriamientos bruscos ("quenching") a las temperaturas elegidas (picos exotérmicos ATD).

En la Fig. 32, se representa el ciclo térmico de tratamiento térmico que se ha seguido en estos ensayos. Se han llevado a cabo en crisoles de Pt y se ha utilizado un horno eléctrico vertical Superkanthal de alta temperatura equipado con un controlador de la temperatura EURO THERM 818P4.

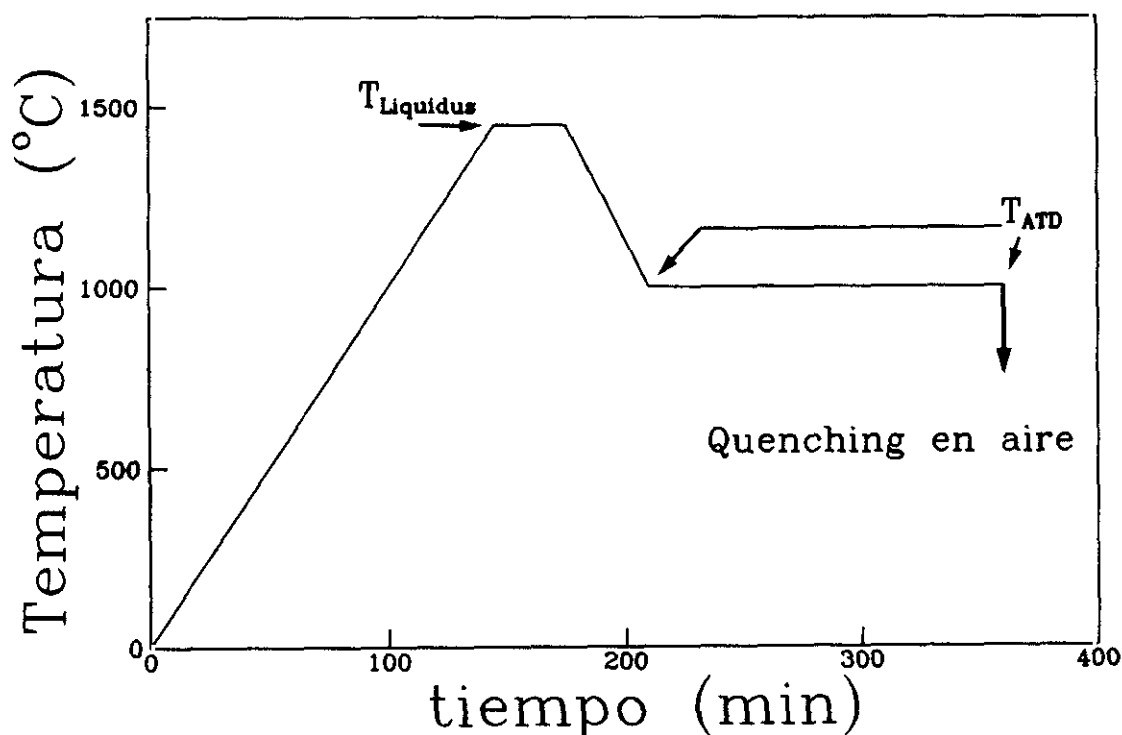


Fig. 32.- Ciclo térmico seguido para los ensayos de "quenching".  $T_{\text{Liquidus}}$  = temperatura de fusión;  $T_{\text{ATD}}$  = temperatura del pico exotérmico según ATD, (ver apartado III.2).

Como se ve en la Fig.32, las muestras se han llevado a temperatura de fusión (1450°C) a una velocidad de calentamiento del horno de 10°C/min. A esta temperatura se han mantenido durante 30 min. Posteriormente, se ha bajado la temperatura hasta la correspondiente a los picos exotérmicos determinados por ATD. La velocidad de descenso ha sido también de 10°C/min. Una vez alcanzada la temperatura correspondiente, las muestras se mantuvieron un tiempo de 2 horas 30 minutos. Después de este tiempo, las muestras se sacaron directamente a temperatura ambiente por "quenching", enfriamiento brusco, en aire. Este ensayo, se ha realizado en todos los vidrios de la serie VO y, en cada vidrio, tantos ensayos como picos exotérmicos tuviera. No se han realizado para el vidrio VOGC19, ya que se trata de un vidrio muy estable de alta viscosidad y no muestra una tendencia clara a la desvitrificación en los intervalos de tiempo y temperatura aquí utilizados.

En la TABLA XIII se recogen los resultados del análisis mineralógico por DRX después de tratar cada muestra a las diferentes temperaturas de los picos exotérmicos según el ciclo mencionado.

**TABLA XIII.- ANÁLISIS MINERALÓGICO (DRX) DE LOS VIDRIOS (SERIE VO), A LAS TEMPERATURAS DE LOS PICOS EXOTÉRMICOS, DESPUÉS DE DOS HORAS Y MEDIA DE TRATAMIENTO Y ENFRIADOS POR " QUENCHING "**

VIDRIO	PICO EXOTÉRMICO T °(C)	FASE CRISTALINA (DRX)
VOHI06	880	px (+ fases de Fe/Ti)
	1060	px + plg + mt + vidrio
	1170	amorfo (+ mt)
VOLG16	940	px + hm + vidrio
	1040	plg (>) + px (<) + mt + vidrio
	1120	amorfo
VOTF1	870	px (+ fases de Fe/Ti)
	1060	px + plg + mt + vidrio
	1167	amorfo
VOTF2	870	px (+ fases de Fe/Ti)
	1060	px + plg + mt + vidrio
	1167	amorfo
VOGC02	880	px + vidrio (+ fases de Fe/Ti)
	1060	vidrio + plg + mt + px (<)
	1150	amorfo
VOFT1	870	px (+ fases de Fe/Ti + plg)
	1060	px (<) + plg (>) + mt + vidrio
	1160	amorfo
VOLZ11	860	px (+ fase de Fe/Ti)
	1100	px (<) + plg (>) + mt + vidrio

*px* = piroxeno; *plg* = plagioclasa; *mt* = magnetita; *hm* = hematites.

De la simple observación de la TABLA XIII, se deduce que en todas las muestras las temperaturas del primer pico exótermico, entre los 860°C - 940°C, indica la cristalización de la fase de composición piroxénica como fase mayoritaria junto con fases de Fe/Ti que suelen ser de tipo magnetita, ilmenita y hematites. En algunos casos (vidrio VOFT1), existe también fase plagioclasa.

En los tratamientos correspondientes al segundo pico exotérmico, entre los 1040°C - 1100°C, y siempre según DRX, las fases cristalinas que se detectan son piroxenos, magnetitas y plagioclasas, estas últimas mostrando un crecimiento importante de los picos de difracción. En algunos casos, las cristalizaciones de plagioclasa están en porcentajes parecidos o superiores a los piroxenos.

Hay que destacar que en este intervalo térmico, el % de fase vítrea es mucho mayor como indican los hábitos de los difractogramas, en los cuales se aprecian cierto aumento de los fondos respecto a los tratamientos anteriores.

Para el tercer pico exotérmico, entre los 1120°C - 1170°C, el cual no aparece en todas las muestras, (vidrio VOLZ11), no se registran picos de difracción, dando difractogramas sin picos pero con fondo muy pronunciado. La parte más ancha del fondo, está localizada próxima a las difracciones de las fases tipo magnetita, lo que indicaría que a estas temperaturas los materiales obtenidos serían principalmente amorfos.

Aunque puede considerarse que es así, la observación por MEB/EDX revela que a estas temperaturas existen cristalizaciones más o menos abundantes de magnetitas, pero que debido a su pequeñísimo tamaño no son detectadas por DRX.

Es necesario llamar la atención sobre el hecho de, que si bien la aparición de la fase piroxeno y la aparición de la fase plagioclasa están, en general, delimitadas por la temperatura del tratamiento térmico, no ocurre lo mismo con las fases de Fe/Ti, las cuales aparecen en todo el intervalo de temperaturas, dando morfologías muy parecidas en todas las muestras y cuyas únicas diferencias, si las hay, van a darse en la relación de Fe/Ti.

Se confirma así, el comportamiento que los distintos métodos de cálculo utilizados para estudiar su viabilidad vitrocerámica predecían, es decir, la cristalización conjunta de las fases mayoritarias.

Esta aparente homogeneidad según los datos de DRX para los diferentes vidrios, no es tal cuando se observan las muestras por MEB/EDX, existiendo una cierta heterogeneidad tanto microestructural como microanalítica, que depende del vidrio de partida y, dentro de cada vidrio, del tratamiento térmico considerado.

A continuación se desarrolla, según el orden de menor a mayor temperatura de la TABLA XIII, las características microestructurales y microanalíticas para cada muestra y las diferencias o analogías entre los distintos vidrios, tratando al final de establecer grupos de tendencias similares.

► El vidrio VOHI06 tratado a 880 °C, (Fig. 33 a), según el ciclo térmico de la Fig. 32, muestra una microestructura muy homogénea de cristales interconectados de piroxeno. Estos cristales tienen un tamaño de alrededor de 1  $\mu\text{m}$  y cubren prácticamente toda la muestra. Presentan hábitos estrellados y dendriformes con zonaciones claras y oscuras debidas a la difusión del Fe. En las zonas de la interfase fundido - paredes del crisol de Pt, se aprecian ejes muy finos de cristalizaciones parcialmente dendríticas, lo que podría indicar un efecto nucleante del Pt en esos puntos, (GONZÁLEZ-OLIVER *et al*, 1982). En estas zonas cercanas al borde del crisol también se observa una disminución en el porcentaje de fase cristalina.

Los microanálisis puntuales de estas fases cristalinas que por DRX han sido identificadas como piroxenos de tipo diopsido, no se deben de tomar como definitivos para calcular la fórmula mineral, debido a su pequeño tamaño. De hecho, al "pinchar" con el haz electrónico, se está analizando el cristal problema y la fase vítrea residual o cristales de alrededor ya que se está en el límite de resolución analítica del microscopio. Aún así, se han tomado análisis puntuales medios a partir de los cuales, sin pretender dar una fórmula definitiva, se han intentado clasificar según los criterios de MORIMOTO *et al*, 1989. De esta forma, dichas fases pueden clasificarse como augitas cuyo contenido en Ca es muy variable.

El mismo vidrio, VOHI06, tratado a 1060 °C, segundo pico exótermico, (Fig. 33 b)), muestra una microestructura mucho más heterogénea, en la cual se distinguen cristales de mayor tamaño. La fase vítrea residual es más abundante y se diferencian dos zonas claramente contrastadas. Las zonas externas de la probeta (interfase crisol - vidrio), se distinguen cristales con hábito tabular más o menos desarrollados dando un aspecto bastante caótico. Como en el caso anterior, los bordes de estos cristales son más claros que el centro. Parece, también, que hay cierto crecimiento dendrítico a favor de ejes formados por cristales con morfología más o menos cúbica. Según los microanálisis puntuales realizados, estos cristales tabulares son piroxenos de tipo diopsido muy ricos en Ca.

Por otro lado, los cristales cúbicos, de tamaño siempre inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , se distinguen muy bien, además de por su morfología, por su contraste blanco. Corresponden a fases de Fe/Ti tipo titanomagnetitas con diferentes relaciones Fe/Ti,. Estas fases, se distribuyen por toda la muestra sin que se aprecie ninguna preferencia o zonación respecto a ellos.

En las zonas interiores, de menor contraste, se distinguen de la fase vítrea cristales tabulares de tamaño variable, entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ . Al hacer microanálisis puntuales en estos cristales, dan composiciones de feldespatos calcosódicos tipo andesina - labradorita. Muchas veces estos cristales engloban otros de menor tamaño de piroxenos y magnetitas.

Los análisis realizados en el vidrio muestran un vidrio enriquecido en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y empobrecido en los elementos ferromagnesianos como es lógico.

Cuando se hace el tratamiento a 1170 °C, (Fig. 33 c)), tercer pico exotérmico, apenas se produce desvitrificación. Su observación por MEB/EDX revela un material totalmente vítreo en el cual se distinguen pequeñas cristalizaciones de magnetitas, preferentemente asociadas a la interfase vidrio - crisol de Pt.

►, (pág. 107).

*Fig. 33 a).- Micrografías y Microanálisis por MEB/EDX del vidrio VOHI06 tratado a 880°C, temperatura del primer pico exotérmico. Pt = platino del crisol; px = fase piroxeno. Se pueden observar perfectamente la microestructura dendrítica desarrollada por la fase piroxeno. Las zonas más claras son zonas enriquecidas en hierro. En el espectro de EDX se identifican los picos correspondientes a cada elemento y representa la composición media de la fase piroxeno, determinada por los análisis puntuales realizados.*

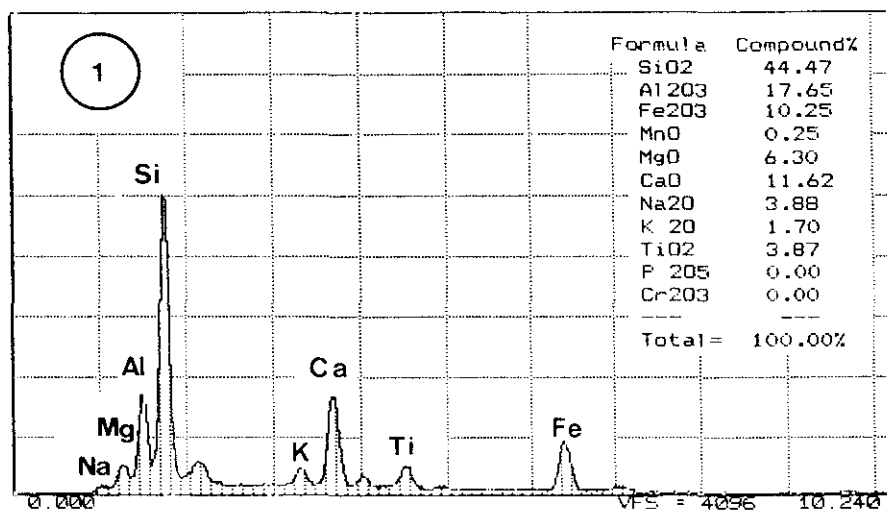
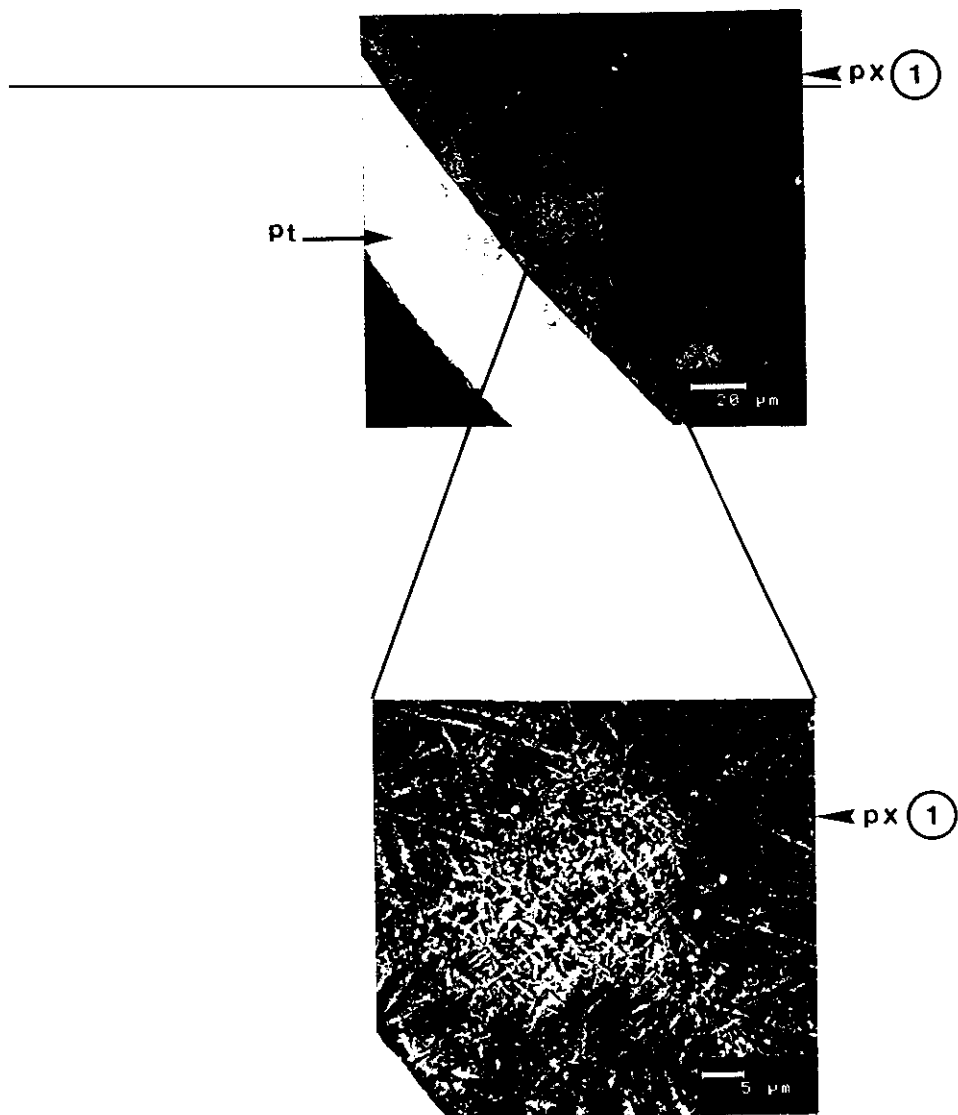
►►, (pág. 109).

*Fig. 33 b).- El mismo vidrio tratado a 1060°C, temperatura correspondiente al segundo pico exotérmico. px = piroxeno; fd = fase feldespato (plagioclasa); mt = magnetitas y fases de Fe/Ti; vidr = fase vítrea residual. En la primera micrografía, se observa la diferencia de contraste que existe entre las zonas externas y centrales de la probeta: las primeras son más ricas en piroxeno; las zonas centrales es mayoritaria la fase feldespato. En las demás micrografía, se muestra la microestructura desarrollada. Tanto la fase feldespato como la fase piroxeno dan formas tabulares. La única diferencia es el distinto contraste que presentan: más claro en los piroxenos.*

*Asímismo, se muestran los espectros y microanálisis medios característicos de cada una de estas fases. Debido al pequeño tamaño cristalino, los espectros pueden registrar no sólo la fase que se está analizando sino también otras fases que interfieran. Aún así, pueden verse claramente las diferencias analíticas entre las fases.*

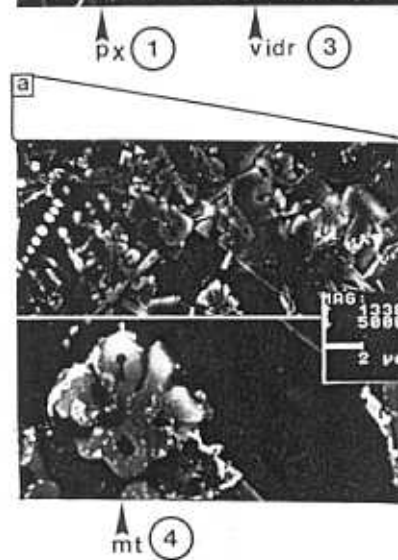
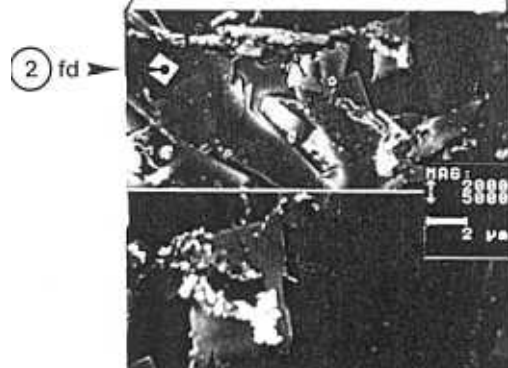
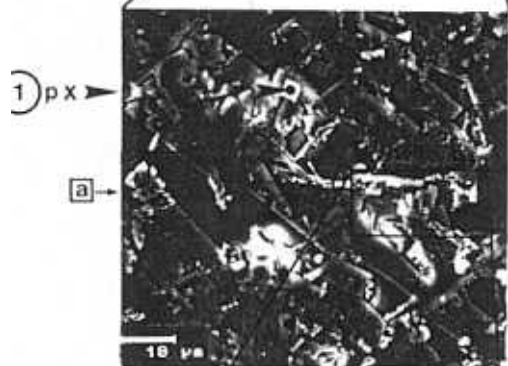
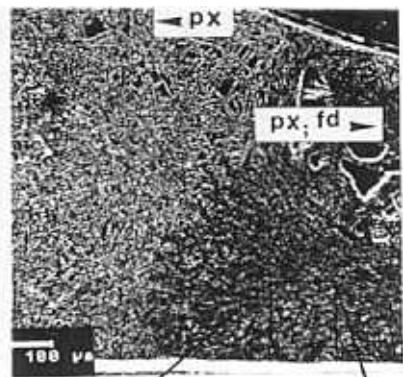
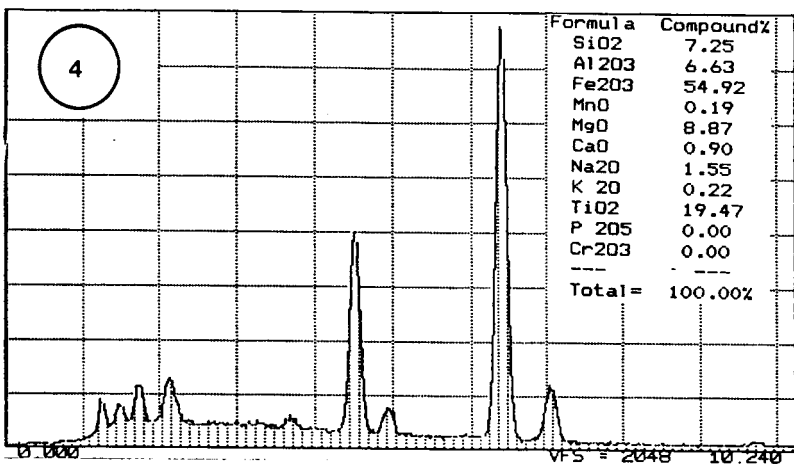
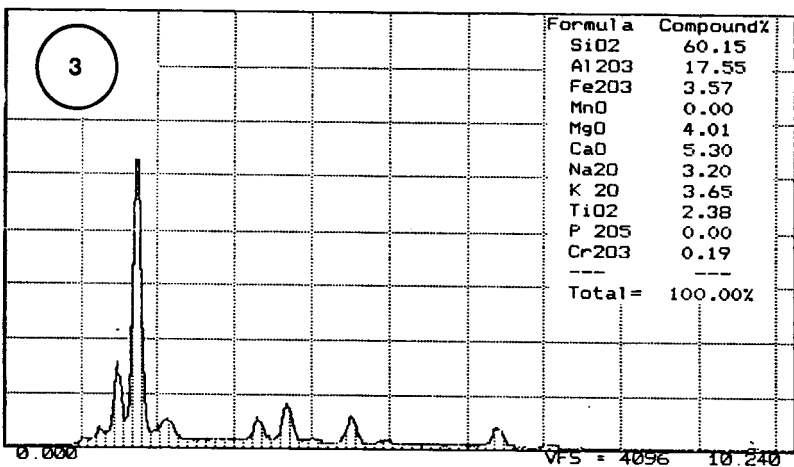
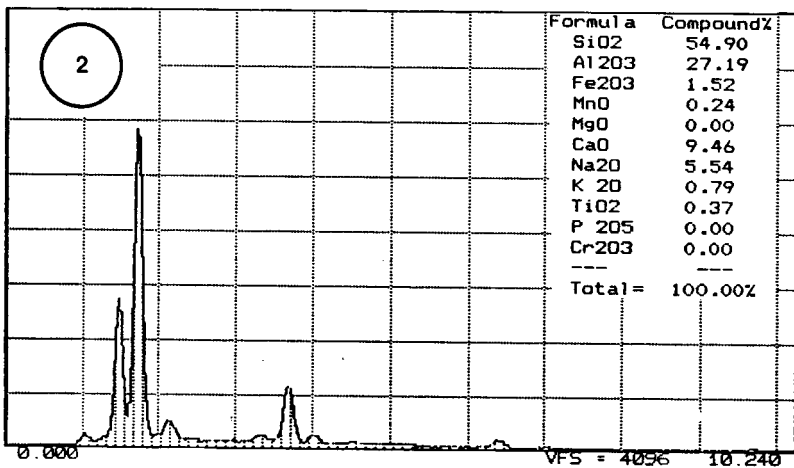
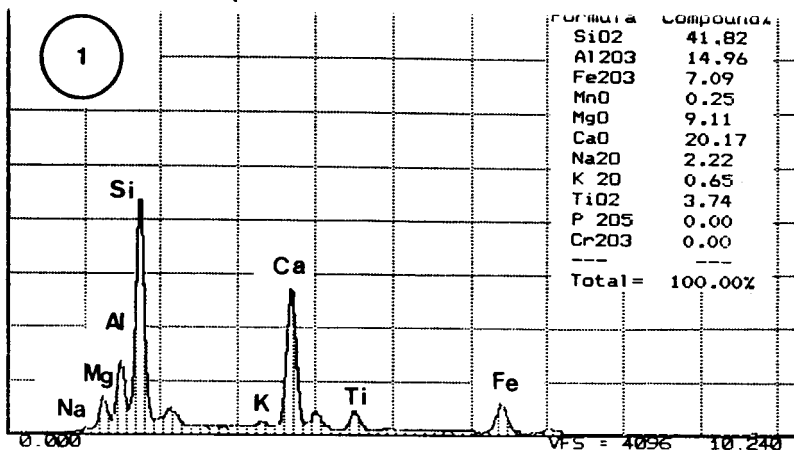
►►►, (pág. 111).

*Fig. 33 c).- Micrografías y Microanálisis correspondientes al mismo vidrio, tratado a 1170°C, temperatura del tercer exotérmico. mt = magnetita y óxidos de Fe/Ti; vidr = fase vítrea; Pt = platino del crisol. Puede verse, como se trata de un material prácticamente vítreo, en el que se distinguen pequeños cristales de magnetitas. Éstos, de morfologías cúbicas, pueden aparecer nucleados en la interfase crisol - fundido ó, dispersos en la masa vítrea. Los pequeños cristales que se observan creciendo alrededor de la magnetita son de composición feldespática.*

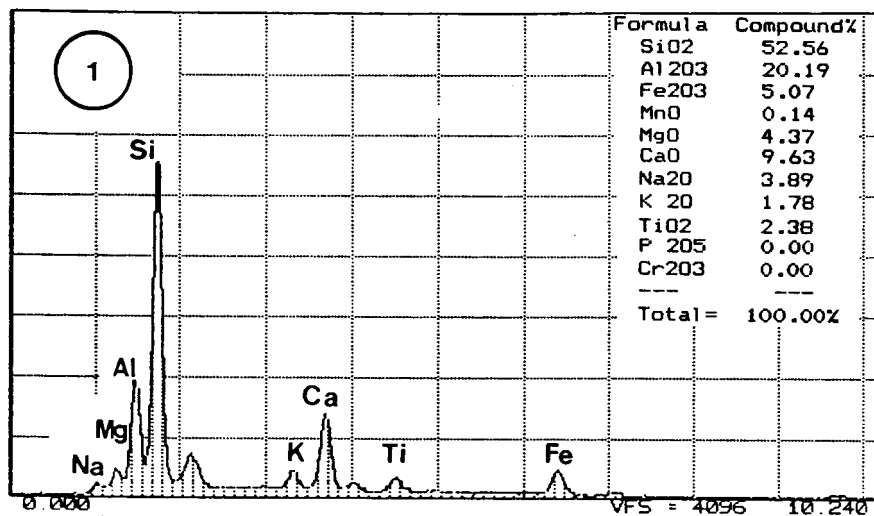




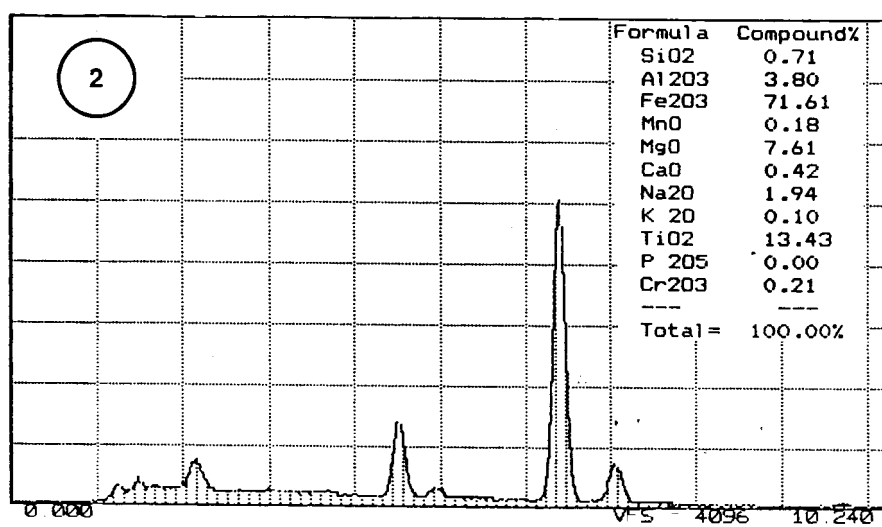
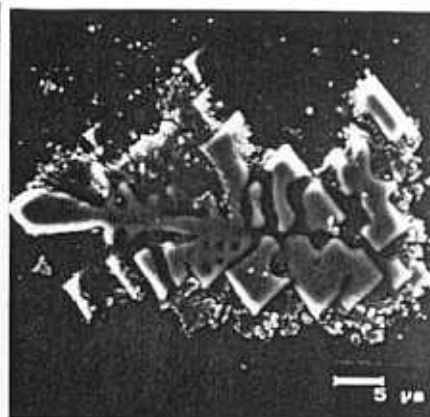
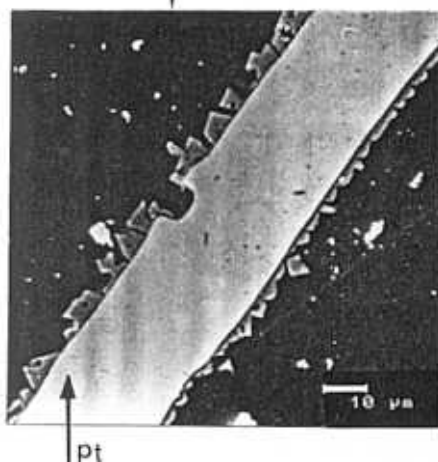








↑  
1  
vidr





► El vidrio VOLG16 enfriado a 940°C, temperatura de su primer pico exotérmico, muestra una microestructura muy semejante al anterior, pero con mayor porcentaje de fase vítrea, (*Fig. 34 a*). Presenta una distribución muy heterogénea en la que los cristales crecen en todas las direcciones. Se distinguen ejes dendriformes normalmente formados por cristales cúbicos blancos que corresponden a magnetitas y hematites.

La fase mayoritaria tiene un crecimiento aleatorio y, aunque a veces parece crecer a partir de los ejes dendriformes de las magnetitas, no debe considerarse como un hecho general. Mas bien parece tratarse de un crecimiento conjunto de ambas fases. Esta fase mayoritaria está constituida por cristales de piroxenos que según los microanálisis puntuales de EDX corresponden a augitas férricas. Algunas veces, estos cristales tienen apariencia prismática de cierto tamaño pero al observarlos a mayores aumentos, se ve que son cristales irregulares inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , lo cual constituye, como siempre, una dificultad para su determinación microanalítica. Aún así, comparando los microanálisis dados en la *Fig. 34 a*), pueden verse las diferencias que existen entre los microanálisis puntuales realizados en los cristales y en la fase vítrea, estando ésta empobrecida en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$  mientras queda enriquecida en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y alcalinos.

Cuando el mismo vidrio es tratado a 1040°C, temperatura correspondiente al segundo pico exotérmico, (*Fig. 34 b*)), se observa una clara disminución en la fracción de volumen de fase cristalina. Realmente, los únicos cristales que aparecen como tales son los óxidos de Fe, cristales muy pequeños alineados y con hábitos cúbicos, que muchas veces recuerdan a caracteres serigráficos.

Según los resultados de DRX, se registran picos de difracción de plagioclasas y piroxenos. Por MEB/EDX estas fases no presentan unas morfologías cristalinas claras, sino que aparecen formando un craqueado en "mosaico" del vidrio o en agregados de pequeños cristales, delimitados por las alineaciones de los óxidos de hierro. Por los microanálisis realizados, es la plagioclase, de tipo andesina - labradorita, la fase principal y mayoritaria.

Al realizar el tratamiento de "quenching" a 1120°C, (*Fig. 34 c*)), se obtiene un material amorfo por DRX, dando un difractograma prácticamente plano. Sin embargo, su observación por MEB/EDX, permite encontrar dentro de la masa vítrea cristalizaciones alineadas de magnetitas dando morfologías en cruz, de tipo arbóreo, etc...

También se han encontrado en esta probeta, cristalizaciones tabulares de plagioclase, (*Fig. 34 c*)), en una zona del vidrio delimitada entre dobleces del crisol de Pt. Puede haber ocurrido, que durante la fusión, parte del líquido se haya difundido entre las paredes del crisol dando lugar a un "embolsamiento" de líquido saturado en alcalinos provocando la desvitrificación de estos cristales, claramente identificados como plagioclase. Lo que sí parece estar claro, es que estas cristalizaciones es un hecho circunstancial y restringido a esta zona, no encontrándose en todo el resto de la muestra. Tampoco parece que la interfase fundido - crisol de Pt actúe como nucleante de esta fase, pues si fuera así debería de encontrarse en otras zonas este mismo hecho, lo cual no ocurre.

Por otro lado, si el volumen de estas cristalizaciones tuviera un carácter más generalizado, seguramente se habrían registrado picos de difracción por DRX, pues como se puede ver en la *Fig. 33 c*, los cristales tienen un tamaño apreciable.

►, (pág 115).

*Fig. 34 a).- Micrograffas y Microanálisis del vidrio VOLG16, tratado a 940°C, temperatura del primer pico exotérmico. px = fase piroxeno; vidr = fase vítrea residual. Como se puede ver, la microestructura es muy semejante al vidrio anterior, pero aquí, existe mayor porcentaje de fase vítrea.*

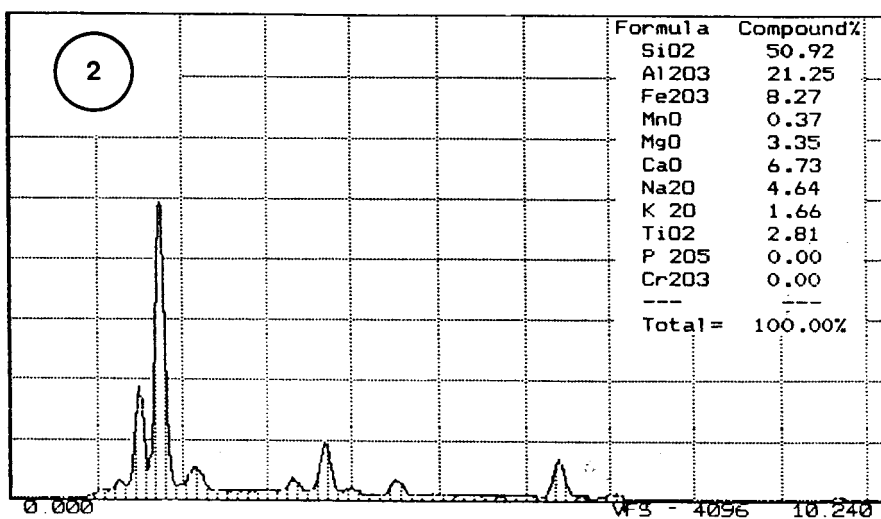
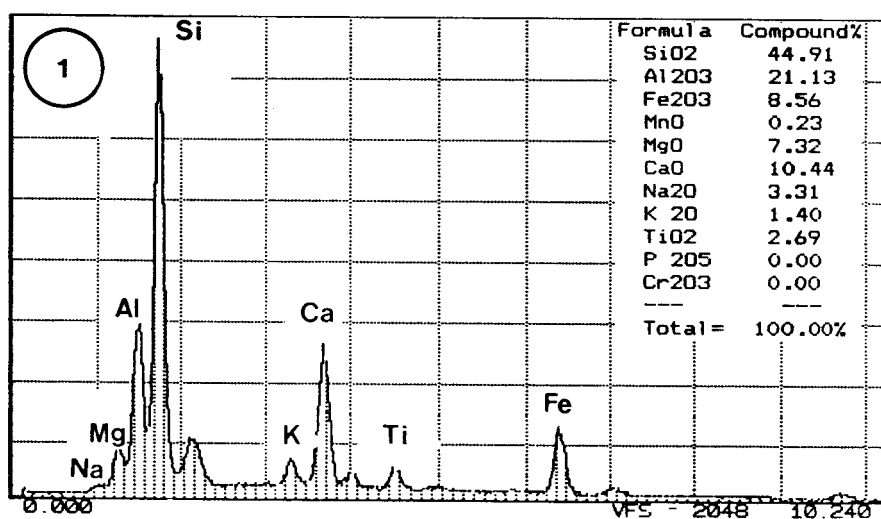
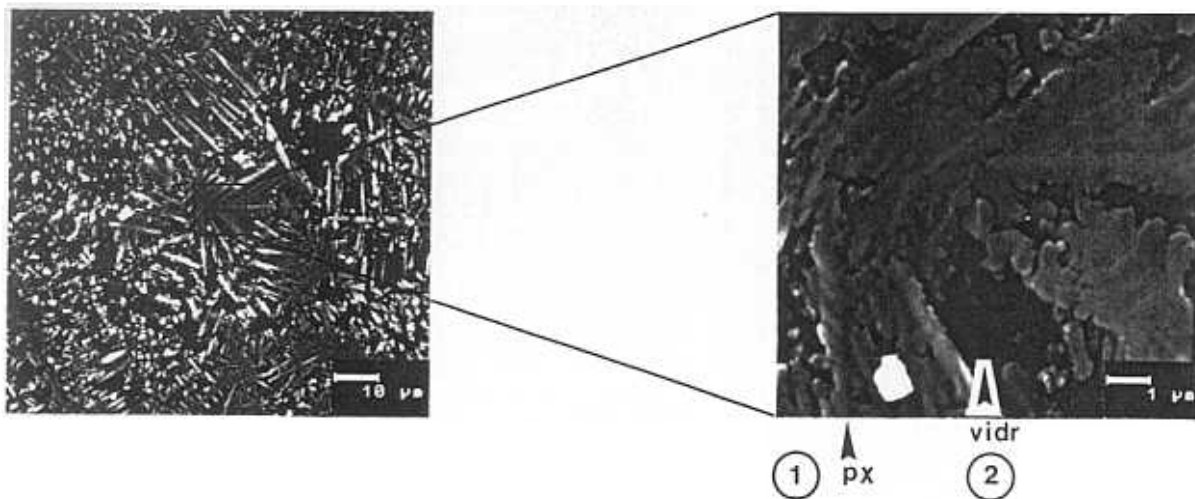
*Comparando los dos microanálisis, se ve perfectamente como el vidrio se queda enriquecido en sílice, alúmina y alcalinos.*

►►, (pág. 117)

*Fig. 34 b).- Microanálisis y Microestructura desarrollada por el mismo vidrio cuando es tratado a 1040°C, temperatura del segundo pico exotérmico. px = fase piroxeno; fd = fase feldespato (plagioclasa); mt = magnetita y óxidos de Fe/Ti; vidr = fase vítrea residual. La fase feldespato, mayoritaria, aparece como un craqueado en el vidrio, mientras que la fase piroxeno está como fase secundaria desarrollando formas más o menos tabulares.*

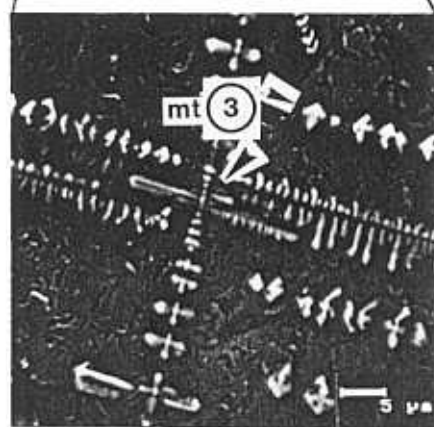
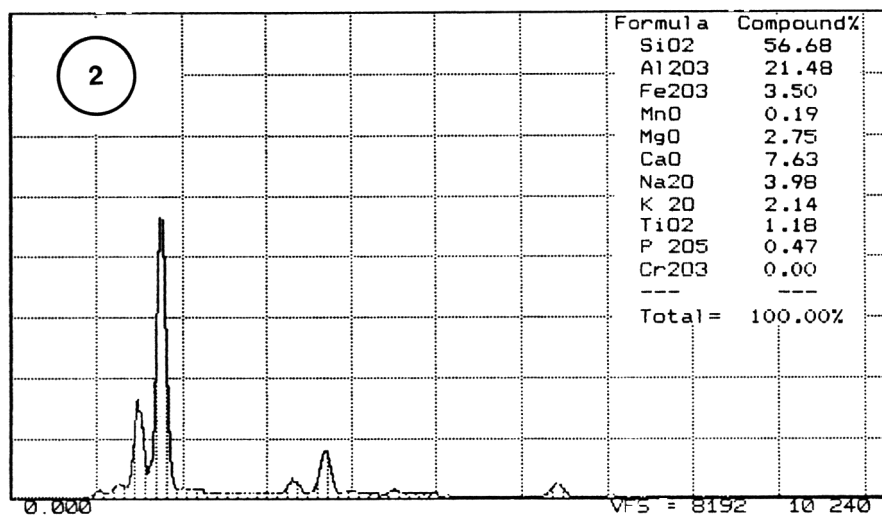
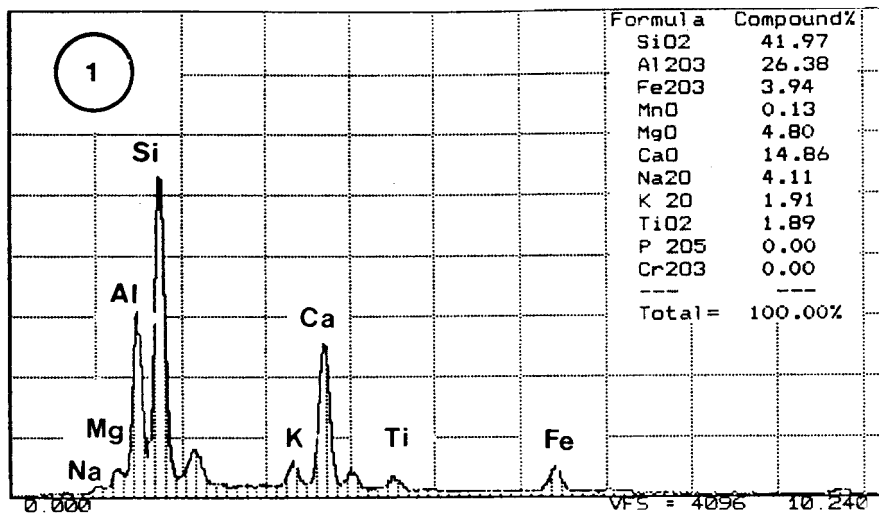
►►►, (pág. 119).

*Fig. 34 c).- Microanálisis y Microestructura del mismo vidrio a 1120°C, temperatura del tercer pico exotérmico. fd = fase feldespato; mt = magnetita y óxidos de Fe/Ti. Las cristalizaciones de feldespato se localizan entre dobleces del crisol de platino, por lo que no parece que se trate de una cristalización característica de este intervalo térmico, (ver texto). El aspecto típico, es el mostrado en la tercera micrograffa (b): un material vítreo con cristalizaciones de fase magnetita.*





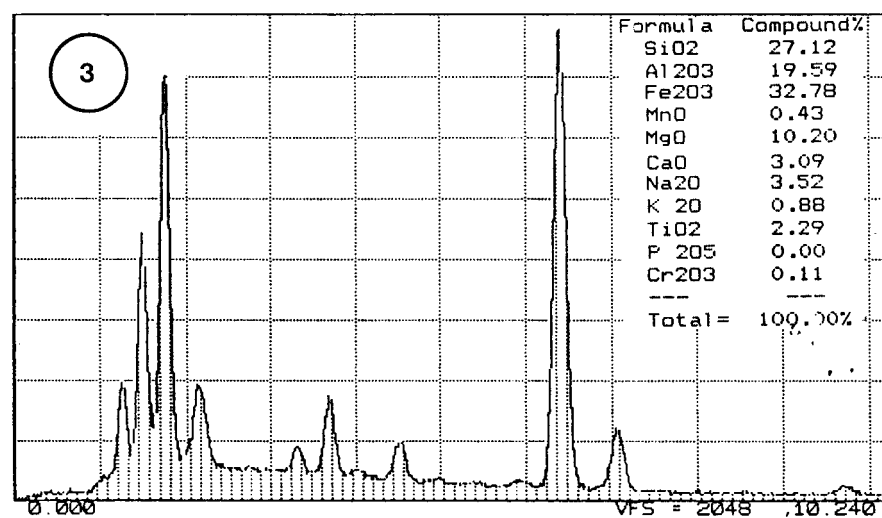




vidr

fd

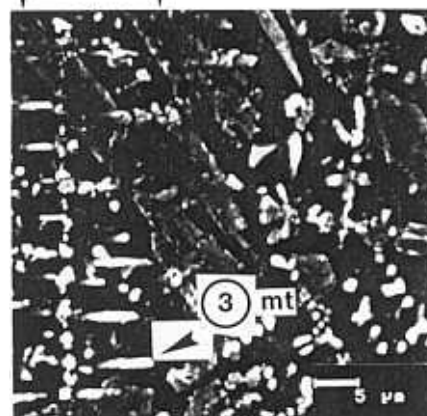
2



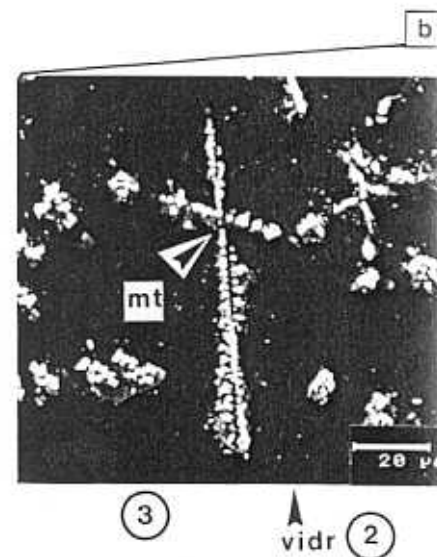
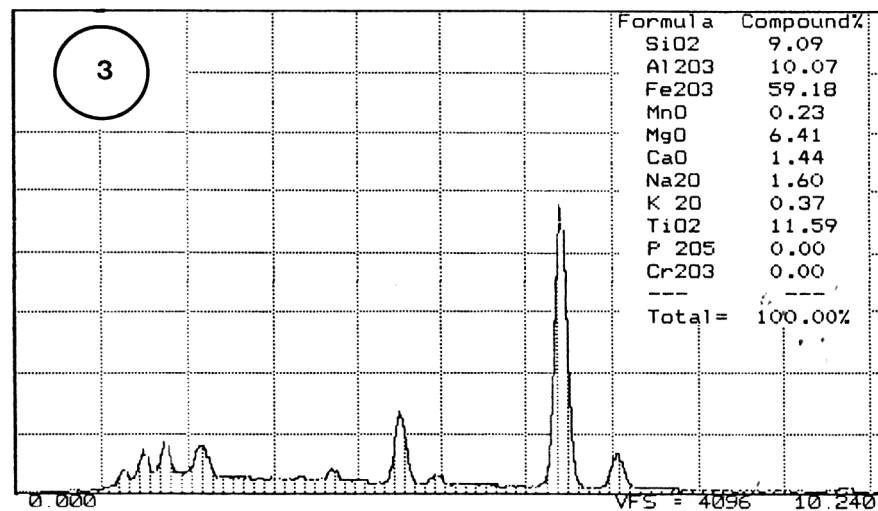
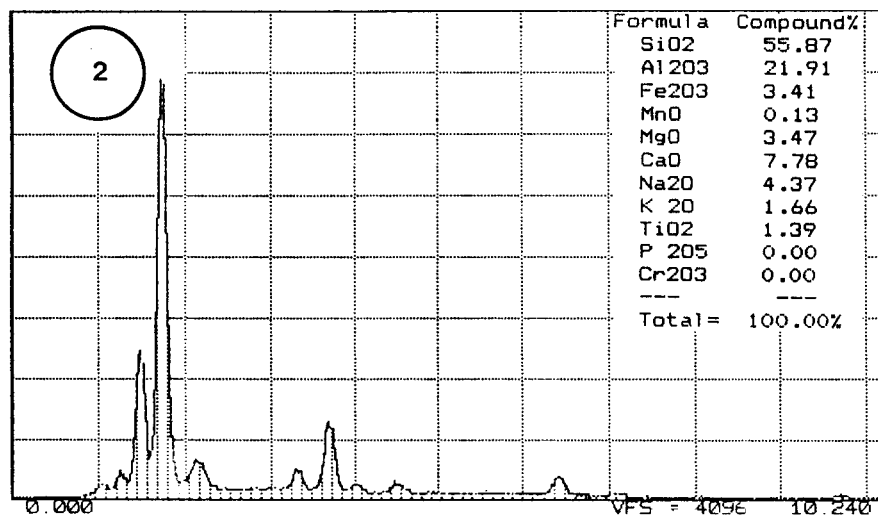
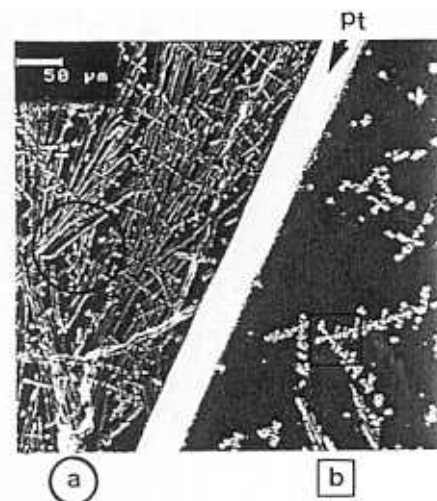
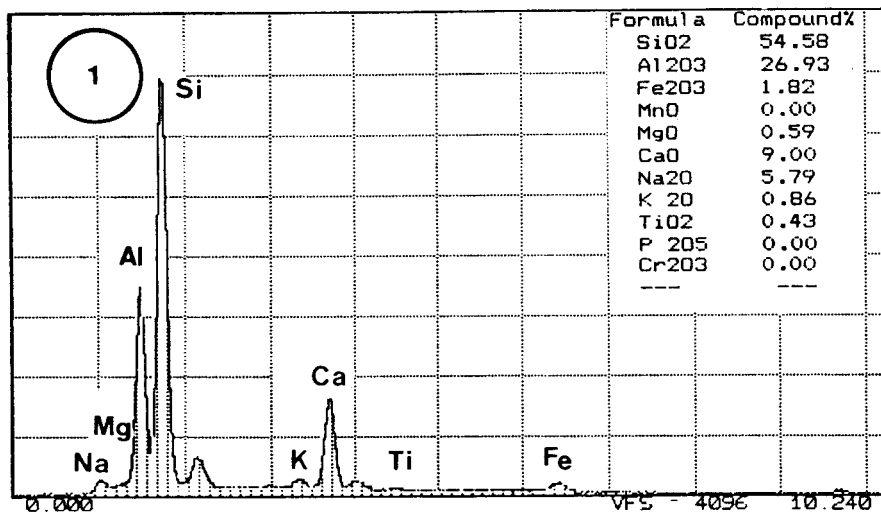
px

1

px









► Tanto el vidrio VOTF1 como el vidrio VOTF2, presentan un comportamiento muy semejante durante los tratamientos térmicos realizados desde temperatura de fusión a las temperaturas características de sus picos exotérmicos.

El vidrio VOTF1 enfriado a 870°C, da lugar a un material casi totalmente cristalizado en volumen. Microestructuralmente, aparece como un "tapizado" de crecimientos esferulíticos.

El vidrio VOTF2, es en todo semejante, pero conteniendo mayor porcentaje de fase vítrea residual.

En la *Fig. 35 a)*, se muestra el aspecto de este "tapizado" para el vidrio VOTF1. En algunas zonas de la probeta, puede verse el complicado entramado de cristales que se desarrollan. Se distinguen también, los ejes dendriformes que, posteriormente, dan lugar a la cristalización esferulítica.

En la misma figura se presentan los microanálisis puntuales realizados en estos cristales. Como en casos anteriores son piroxenos augíticos pero más ricos en Fe. Asimismo, no existen grandes diferencias entre éstos y los análisis correspondiente al vidrio, dado el pequeño tamaño de los cristales y las limitaciones de resolución espacial propias de la técnica de EDX.

Cuando ambos vidrios se enfrían bruscamente a 1060°C, temperatura del segundo pico exotérmico, (*Fig. 35 b)*), se obtienen dos materiales prácticamente idénticos en los que se distinguen cristalizaciones de piroxeno, plagioclase y pequeñísimos cristales de titanomagnetitas. Éstas últimas, aparecen siempre con morfologías cúbicas y prismáticas, generalmente orientadas según determinadas direcciones dando lugar a ejes de crecimiento dendriformes.

Los piroxenos, presentan morfologías tabulares más o menos desarrolladas, en muchos casos maclados, muy semejantes desde el punto de vista microestructural al vidrio VOHI06. Al igual que en éste, se observa en los piroxenos un cambio microestructural pasando de formas esferulíticas cuando es enfriado a 870°C, a formas tabulares cuando se trata a 1060°C. Asimismo, también desde el punto de vista químico, estos piroxenos cambian dando una composición típica de piroxenos tipo diopsido muy ricos en Ca.

La fase plagioclase, de forma semejante al vidrio VOHI06, se distingue por su contraste algo más claro que la fase vítrea, con morfologías poco definidas. Aparecen como cristalizaciones incipientes alrededor de los piroxenos y titanomagnetitas o, como en el vidrio VOLG16, formando craqueados del vidrio de contrastes diferentes. Aunque la plagioclase no da formas cristalinas desarrolladas, sí aparecen muy extendidas por toda la muestra. Los microanálisis puntuales realizados en las plagioclases, (*Fig. 35 b)*), dan composiciones de tipo labradorita.

Enfriados bruscamente a 1167°C, ambos vidrios son amorfos por DRX. La observación por MEB/EDX corrobora estos resultados, si bien, como en casos anteriores, se presentan algunas cristalizaciones alineadas de titanomagnetitas junto a pequeñas áreas del vidrio con cierto craqueado, de composición feldespática, sin que en ningún momento pueda hablarse de desarrollo cristalino, (*Fig. 35 c)*).

►, (pág. 123).

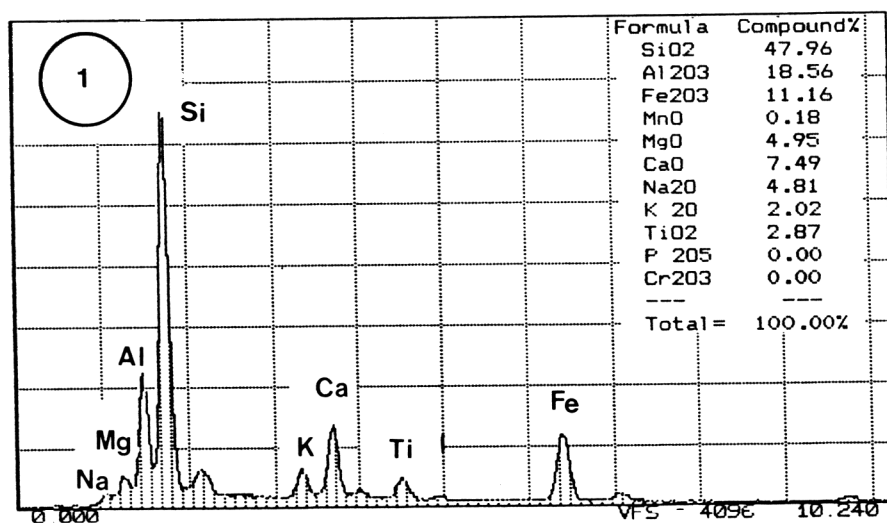
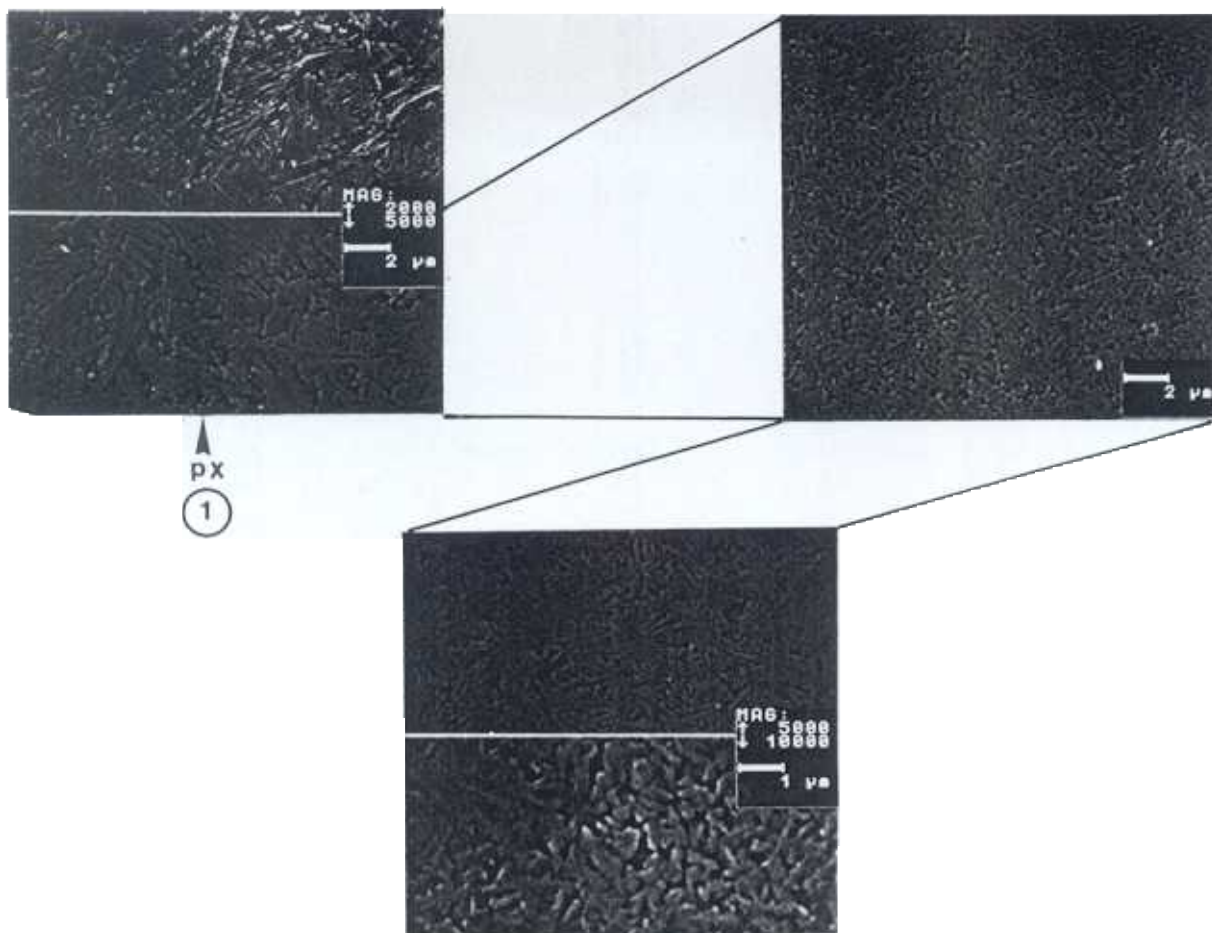
*Fig. 35 a).- Micrograffías y Microanálisis del vidrio VOTF1, tratado a 870°C, temperatura del primer pico exotérmico. px = fase piroxeno. Como puede observarse, esta muestra es prácticamente monofásica, presentando una cristalización muy tupida. Es muy parecida desde el punto de vista microestructural y microanalítico, al vidrio VOHI06. Como en éste, sólo en las zonas externas de la probeta puede observarse un incremento de la fase vítrea residual, (primera micrografía).*

►►, (pág. 125).

*Fig. 35 b).- Microestructura y Microanálisis del mismo vidrio tratado a 1060°C, temperatura del segundo pico exotérmico. px = fase piroxeno; fd = fase feldespato (plagioclasa); mt = magnetita y óxidos de Fe/Ti; vidr = fase vítrea residual. Se distinguen perfectamente las distintas fases: los piroxenos con formas prismáticas y que algunas veces aparecen en secciones cúbicas (segunda micrografía); la fase feldespato que aparece como un craqueado del vidrio (tercera y cuarta micrografías); las magnetitas en pequeños cristales blancos con hábitos cúbicos, a veces orientados. También puede verse cómo las distintas fases crecen de forma conjunta, sin que aparezca criterio alguno que suponga la cristalización de una fase a partir de otra.*

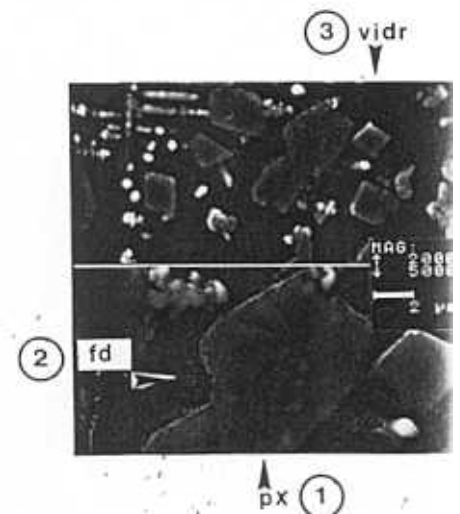
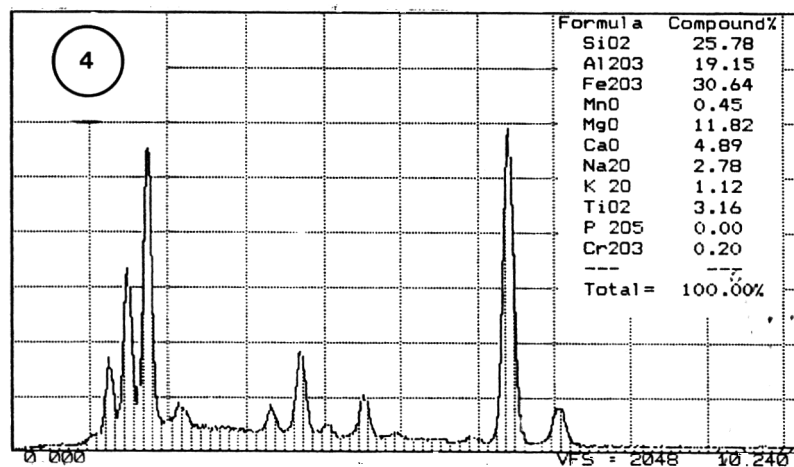
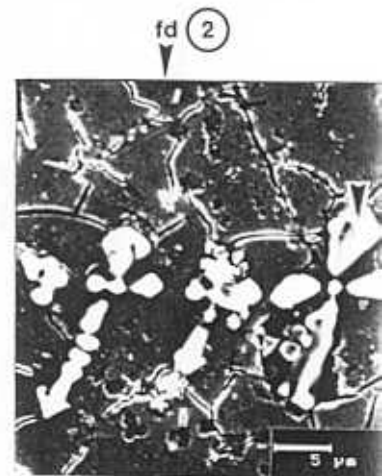
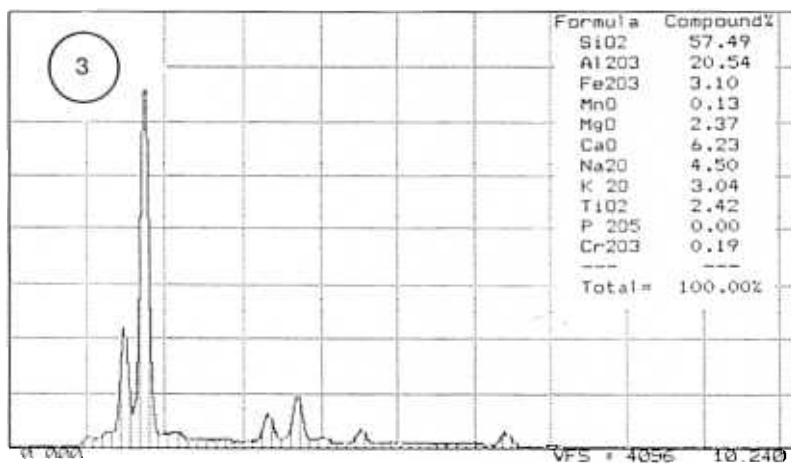
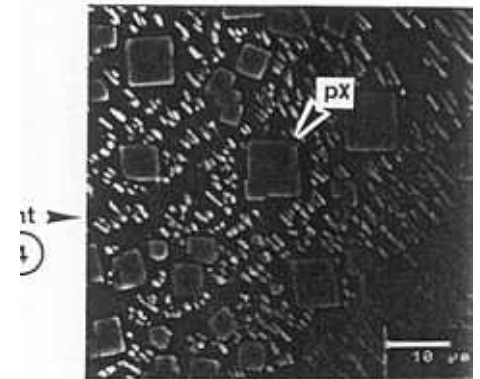
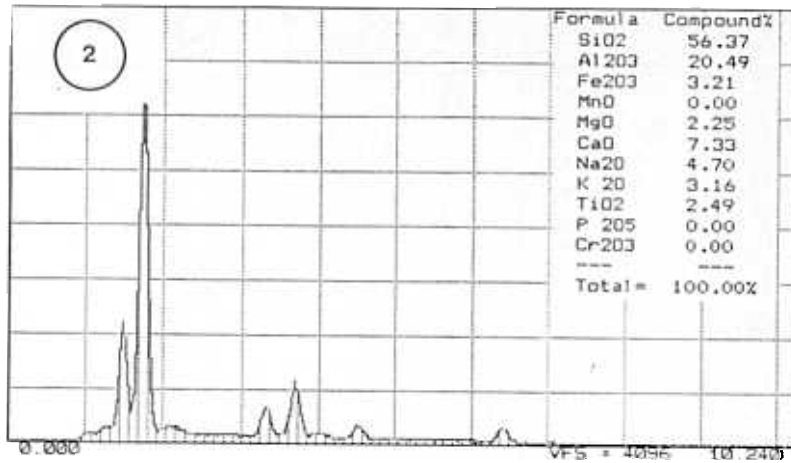
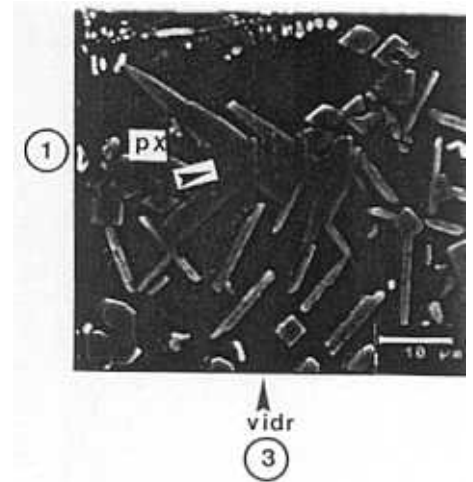
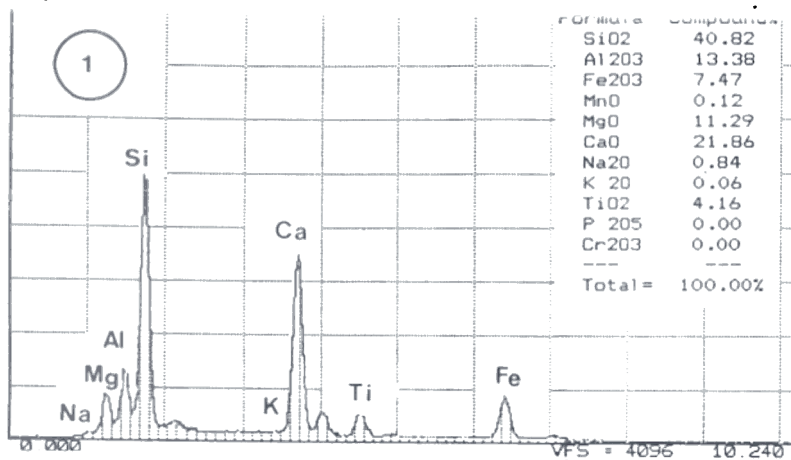
►►►, (pág. 127).

*Fig. 35 c).- Microestructura de los vidrios VOTF1 y VOTF2 tratados a 1167°C, temperatura del tercer pico exotérmico. Ambos vidrios, como en casos anteriores, son materiales amorfos con desarrollo de pequeñas cristalizaciones de magnetitas y, algunas zonas, puede distinguirse una cristalización incipiente de fase feldespato. Microanalíticamente estas fases son de la misma naturaleza que en los tratamientos correspondientes al segundo pico exotérmico (ver Fig. 35 b)).*

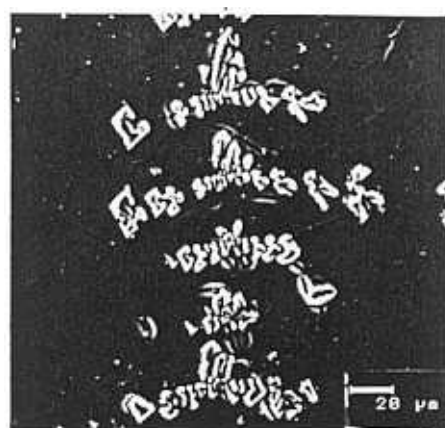
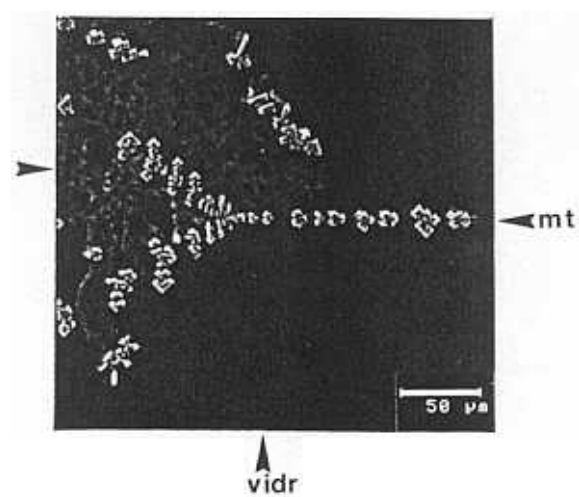














► A diferencia de los vidrios hasta aquí estudiados, el **vidrio VOGC02** presenta un porcentaje de cristalización muy inferior cuando es enfriado a 880°C, temperatura de su primer pico exotérmico, (*Fig. 36 a*)).

La microestructura que se observa por MEB/EDX, corresponde a cristalizaciones esferulítico - dendríticas "nadando" aleatoriamente en una masa vítrea la cual constituye la fase mayoritaria.

Estas cristalizaciones esferulíticas tienen formas estrelladas y, a elevados aumentos, presentan el mismo aspecto que el vidrio VOLG16 enfriado a 940°C. Únicamente se diferencian en su tamaño y cantidad.

Al ser este un vidrio cuya composición es más rica en elementos más refractarios, la interfase fundido - crisol de Pt sí puede jugar un papel importante como agente nucleante de la cristalización, (*Fig. 36 a*)), aunque existen crecimientos esferulíticos tanto asociados al Pt como desarrollados lejos de la zona de influencia del mismo. Un efecto similar ocurre con la interfase aire - fundido, como puede verse en la primera micrografía de dicha figura, donde también se observa un incremento de la cristalización.

Los microanálisis puntuales realizados en las partes centrales de los esferulitos confirman la presencia de piroxeno detectada por DRX.

En este caso no se tratan de piroxenos augíticos, como en los otros vidrios enfriados a similares temperaturas, sino que son piroxenos de tipo diopsido ricos en Ca.

En cuanto a la fase vítrea, presenta un cierto agrietamiento y burbujas muy abundantes, que al igual que el Pt del crisol, pueden tener importancia como favorecedores de la nucleación y posterior crecimiento cristalino. La existencia de estas microfracturas y burbujas se deben, en gran medida, a la composición del vidrio de partida, el cual además de tener más sílice y alúmina que el resto, su contenido en volátiles es muy alto. Por lo tanto, es de esperar una mayor desgasificación y, como consecuencia, una mayor presencia de microgrietas y burbujas.

Por tratamiento de "quenching" a 1060°C, predomina la formación de titanomagnetitas alineadas en ejes de crecimiento dendriforme muy desarrollados. Casi siempre, están relacionados con las pequeñas grietas y burbujas que invaden la fase vítrea, como ocurría en el tratamiento anterior.

En muchas ocasiones puede observarse, a elevados aumentos, que tanto en las microgrietas como en las burbujas, existen pequeños gérmenes cristalinos, lo cual prueba que cualquier defecto del vidrio puede jugar un importante papel en el desarrollo de la cristalización.

En la misma figura, se muestran los resultados obtenidos por EDX tanto de la fase titanomagnetita como del vidrio.

Cuando se lleva a cabo el "quenching" a 1150°C, (*Fig. 36 c*)), lo único que se obtiene es un vidrio muy homogéneo, sin ningún tipo de cristalizaciones. A elevados aumentos y, en determinadas zonas de interfase aire - vidrio, se observan zonas craqueadas del vidrio salpicadas de puntos blancos que pudieran ser gérmenes cristalinos.

►, (pág. 131).

*Fig. 36 a).- Microestructura y Microanálisis del vidrio VOGC02 tratado a 880°C, temperatura del primer pico exotérmico. px = fase piroxeno; vidr = fase vítrea residual; Pt = platino del crisol. Esta muestra se caracteriza por presentar un grado de cristalización muy inferior al resto de los vidrios estudiados. La existencia de microgrietas, así como las interfases aire - fundido y Pt - fundido, favorecen la nucleación y cristalización de la fase piroxeno.*

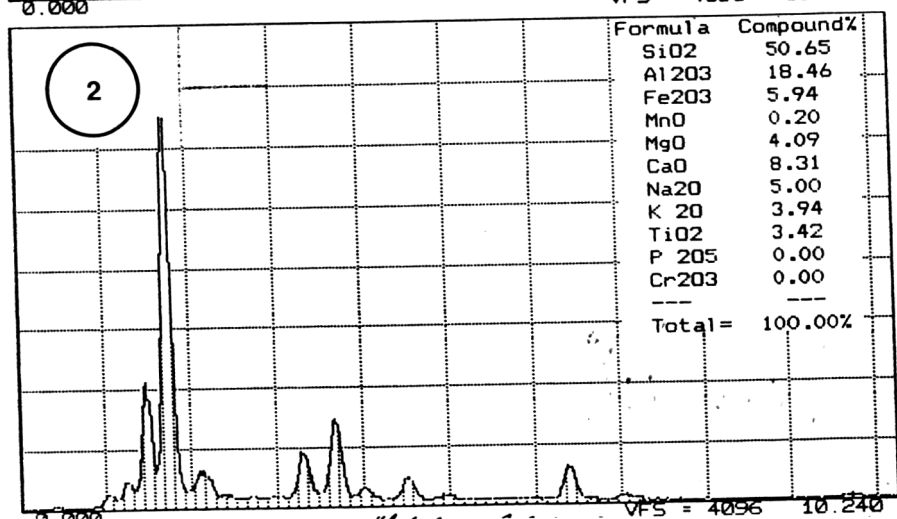
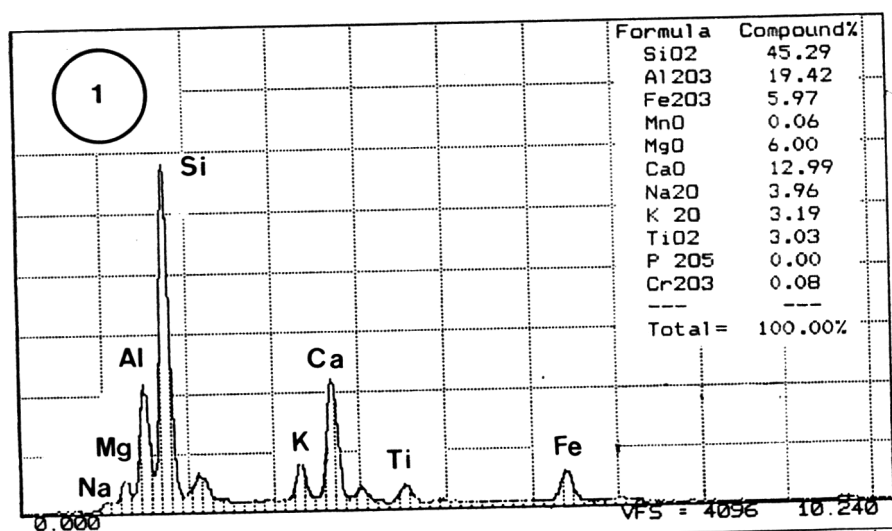
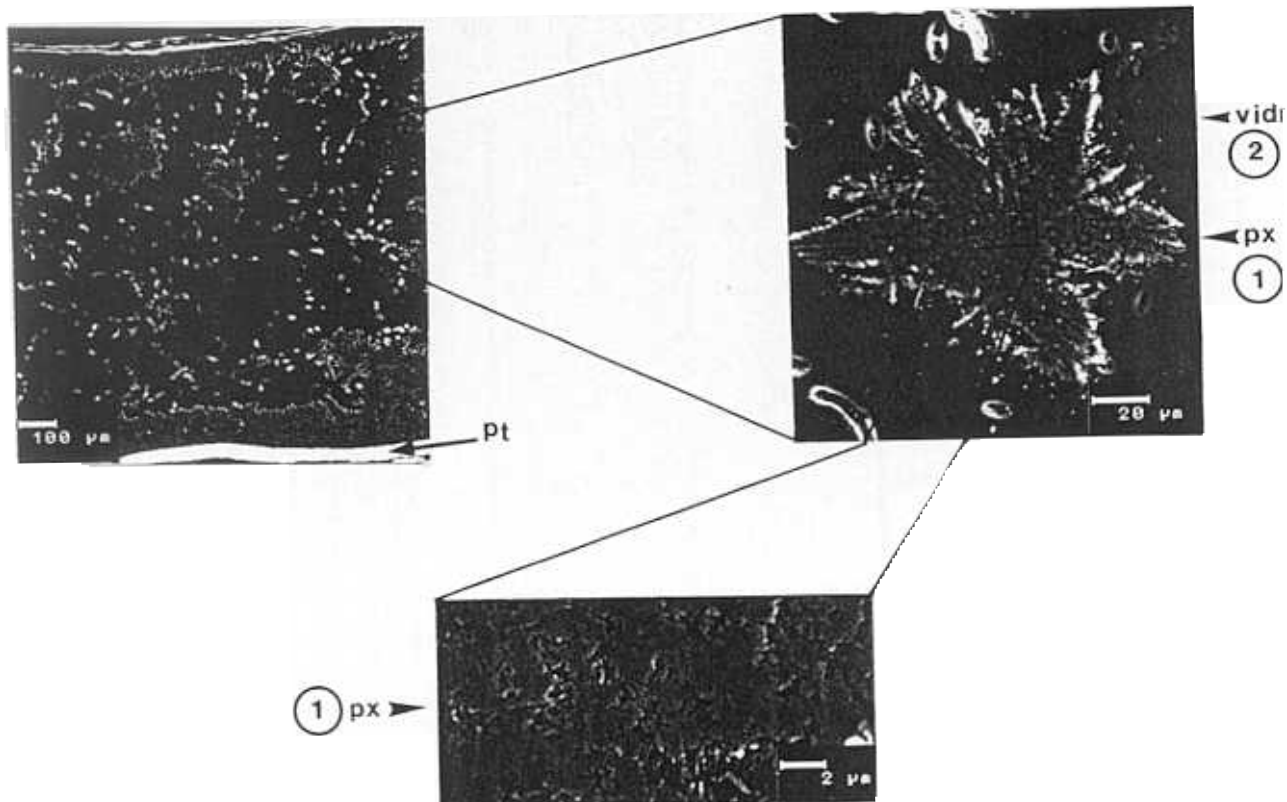
*Microanalíticamente, tanto la fase piroxeno como la fase vítrea, son muy similares a las del vidrio VOLG16, de composición inicial parecida.*

►►, (pág. 133).

*Fig. 36 b).- Micrografías y Microanálisis del mismo vidrio tratado a 1060°C, temperatura correspondiente al segundo pico exotérmico. mt = magnetita y óxidos de Fe/Ti; vidr = fase vítrea residual; Pt = platino del crisol. Al hacer este tratamiento, la única fase que desvitrifica son los óxidos de Fe/Ti, dando formas alineadas, que en algunos casos desarrollas crecimientos perpendiculares de la misma fase. Muchas veces, también, se ven asociadas a las microgrietas, las cuales han podido actuar como agentes nucleantes.*

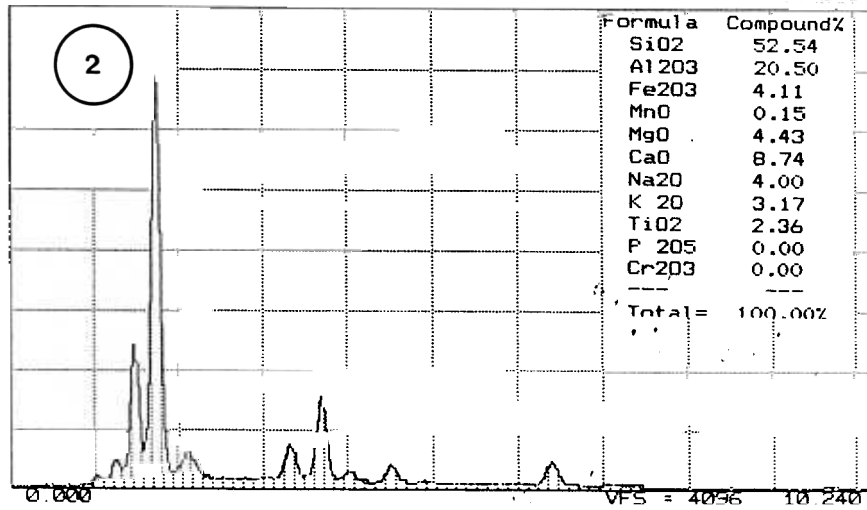
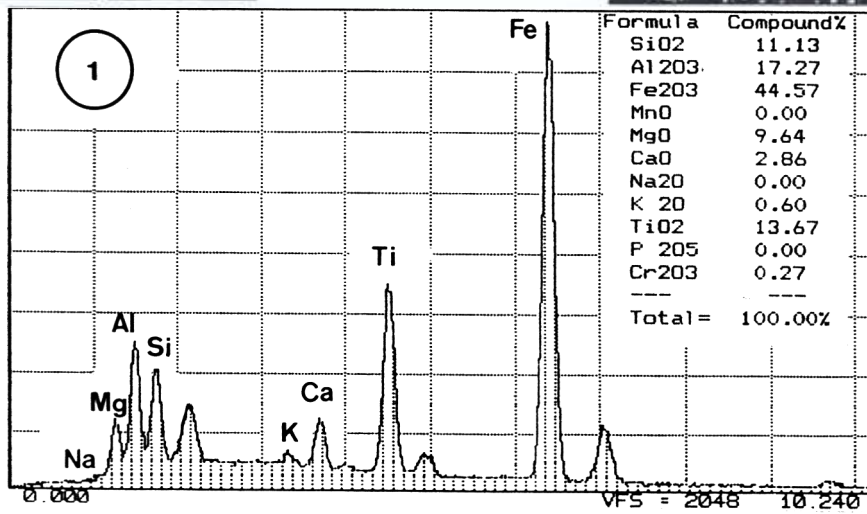
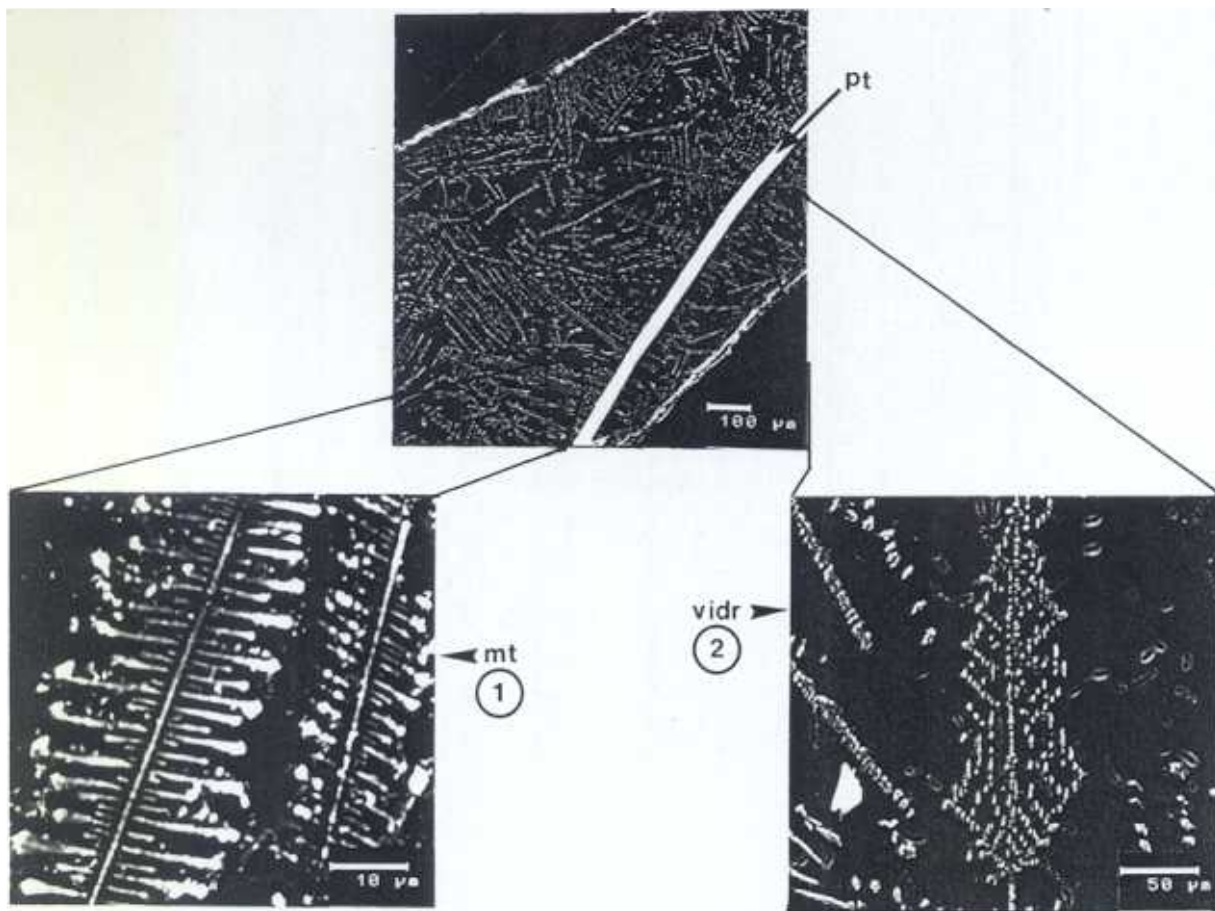
►►►, (pág. 135).

*Fig. 36 c).- Microestructura y Microanálisis del mismo vidrio tratado a 1150°C, temperatura del tercer pico exotérmico. vidr = fase vítrea. A esta temperatura, se obtiene un material totalmente vítreo. En las zonas más superficiales o cercanas a las paredes del crisol, aparece un cierto craqueado del vidrio como única microestructura visible. Los puntos blancos que se ven, pueden tratarse de pequeños gérmenes cristalinos.*



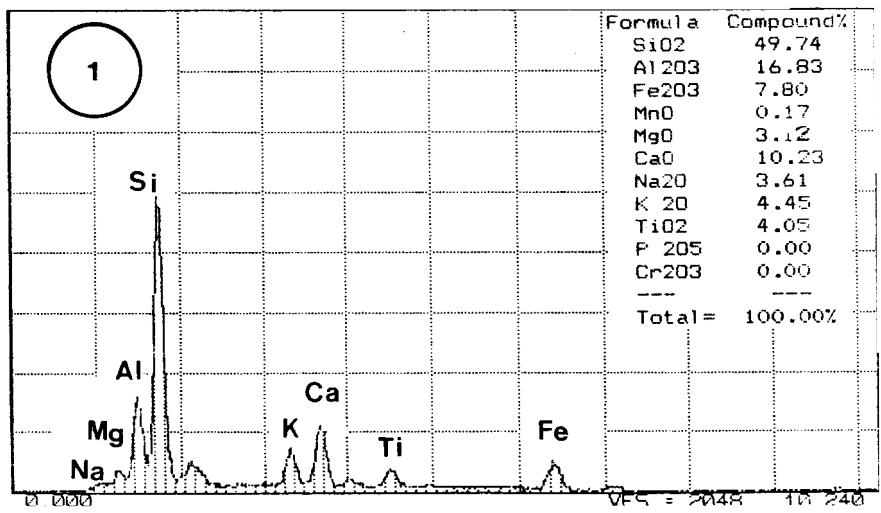
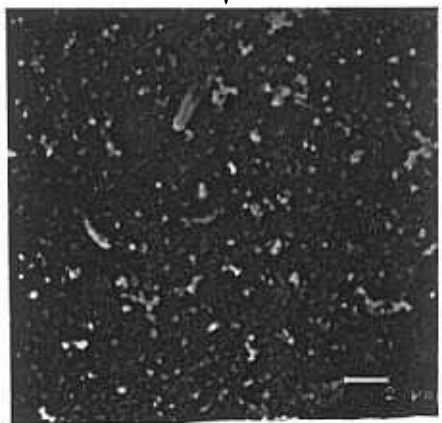








vidr ①





► El vidrio VOFT1 enfriado a 870°C, temperatura del primer pico exotérmico, presenta una microestructura formada por un "tapizado" de cristalizaciones esferulíticas que cubren prácticamente toda la probeta, (Fig. 37 a)).

A diferencia de otros vidrios, estos esferulitos vistos a elevados aumentos, aparecen como un entramado de infinitos ejes dendriformes muy finos creciendo aleatoriamente en todo el volumen de la probeta. En zonas cercanas a la superficie este "tapizado" es menos tupido, dejando ver mejor la forma de estos ejes dendriformes.

Tanto por DRX como por EDX, estos esferulitos son piroxenos de composiciones augíticas pobres en Ca. Según la clasificación de piroxenos de MORIMOTO *et al*, 1989, serían, en general, augitas subcálcicas, con altos contenidos en MgO. Incluso algunos de los microanálisis puntuales realizados llegan a clasificarse como pigeonitas dada su pobreza en calcio.

El mismo vidrio enfriado a 1060°C, (Fig. 37 b)), da una microestructura completamente diferente. Como en los demás vidrios, la fracción de volumen de fase vítrea aumenta considerablemente respecto a los enfriamientos a temperaturas más bajas.

Cuando se observan por MEB, lo primero que llama la atención, es la abundante cristalización de titanomagnetitas, con diferentes relaciones Fe/Ti, de formas cúbicas y de muy pequeño tamaño. Presentan un alto grado de orientación, formando entramados como si fueran auténticas "redes o mallas cristalinas".

Los piroxenos cristalizan con hábitos prismáticos y tabulares en cristales muy desarrollados, algunas veces maclados y dispuestos sobre las "mallas" de las titanomagnetitas, pero sin que exista una relación clara entre unos y otros en cuanto a saber quién nuclea a quién, si es que alguna de estas fases actúa como nucleante.

Los microanálisis puntuales de los piroxenos muestran una gran variación en los contenidos de MgO y CaO, como se puede ver en los espectros de EDX de la Fig. 37 b). Según estos resultados los piroxenos se clasifican como augitas subcálcicas muy ricas en Mg. En este caso, el cambio en la morfología cristalina no va acompañada de un cambio químico, como ocurría en otros vidrios.

En cuanto a las plagioclasas, aparecen como cristalizaciones incipientes distinguibles por un contraste algo más claro que el vidrio y siempre asociados a cristales de titanomagnetitas. Por comparación con otras cristalizaciones más desarrolladas en otros vidrios y por los resultados microanalíticos, son también de composición labradorítica.

El vidrio, por su parte, muestra una composición rica en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y alcalinos.

En esta muestra es donde se han conseguido los mejores resultados microanalíticos, lo que ha permitido una buena identificación microanalítica de las fases desvitrificadas.

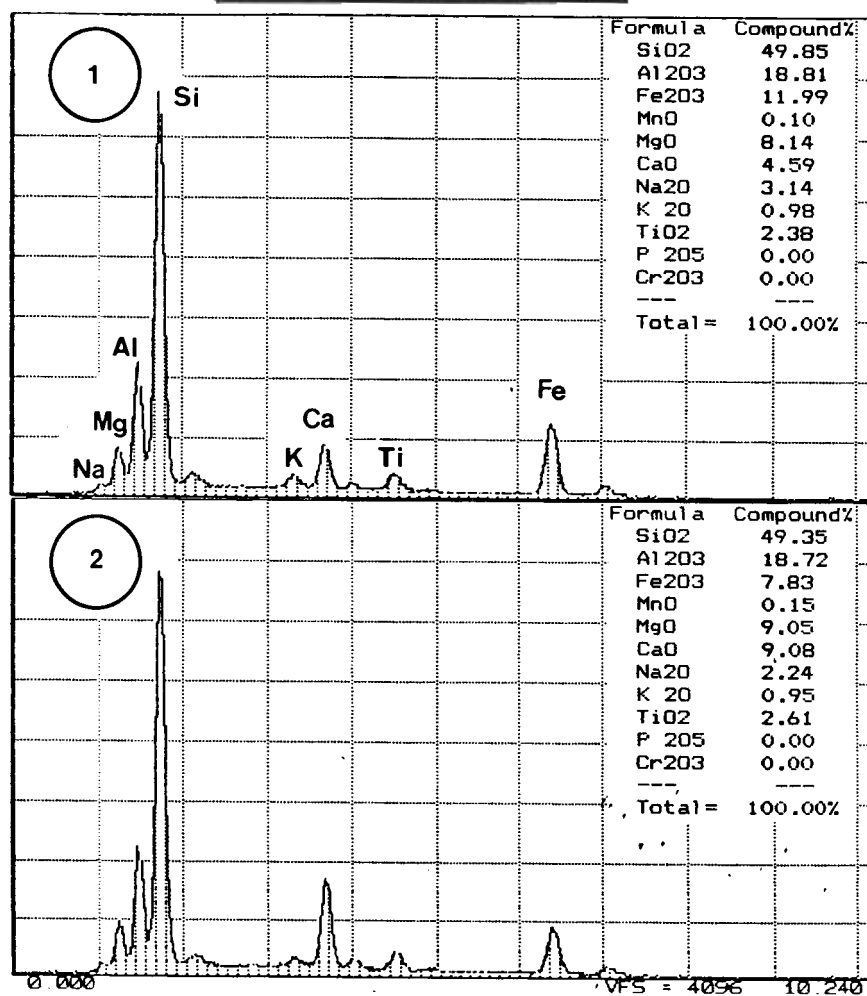
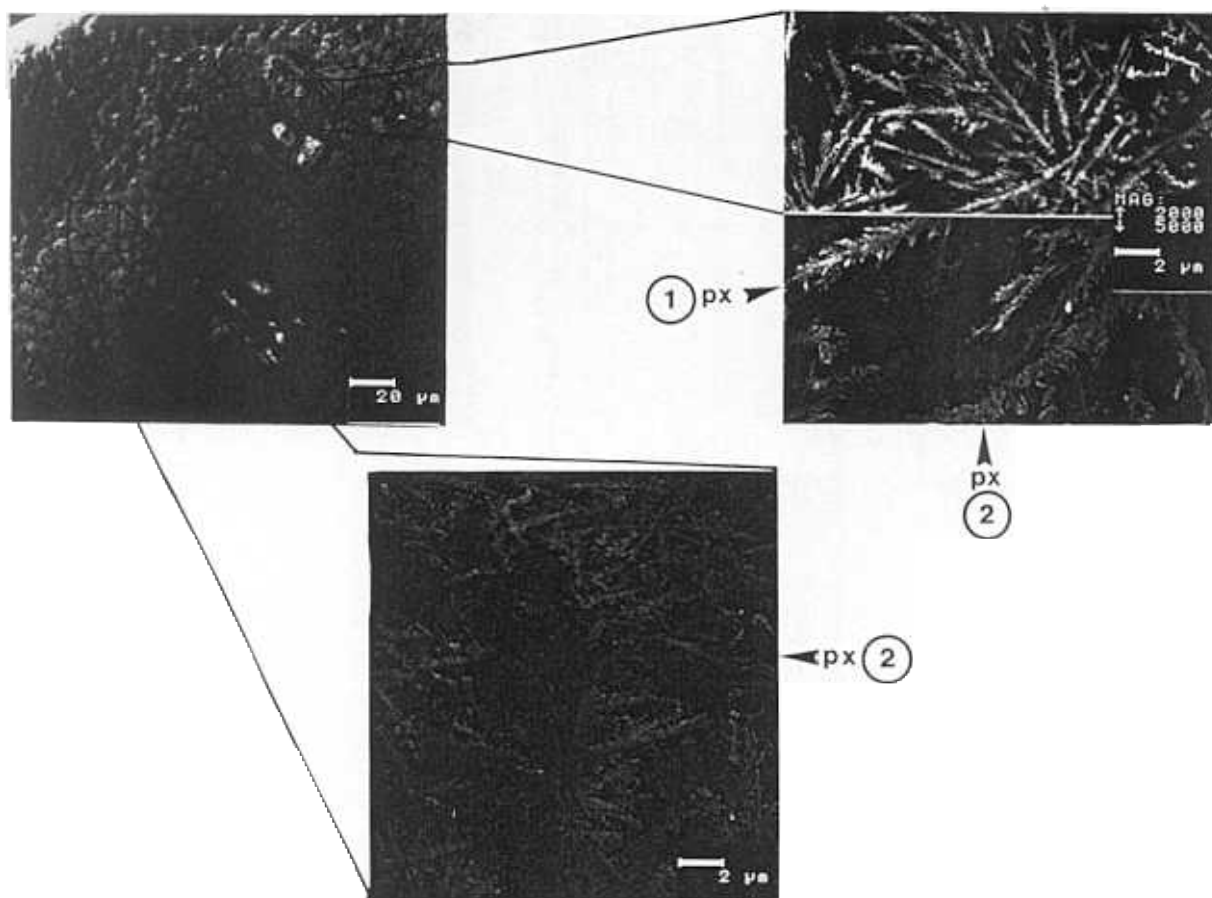
Como en muestras anteriores, el vidrio VOFT1 enfriado a 1160°C, da una estructura amorfa por DRX. Al ser observada por MEB/EDX, se confirman los resultados de DRX, si bien aparecen cristales aislados y muy pequeños de magnetitas esparcidos por toda la masa vítrea.

►, (pág. 139).

*Fig. 37 a).- Microestructura y Microanálisis del vidrio VOFT1 tratado a 880°C, temperatura del primer pico exotérmico. px = fase piroxeno. La microestructura que presenta esta muestra está constituida por una red infinita de crecimientos dendríticos de fase piroxeno. A diferencia de otros vidrios, apenas sí hay fase vítrea residual. La muestra aparece casi por completo cristalizada. Por otro lado, los microanálisis muestran una composición piroxénica con fuertes variaciones en los contenidos de magnesio, calcio y hierro.*

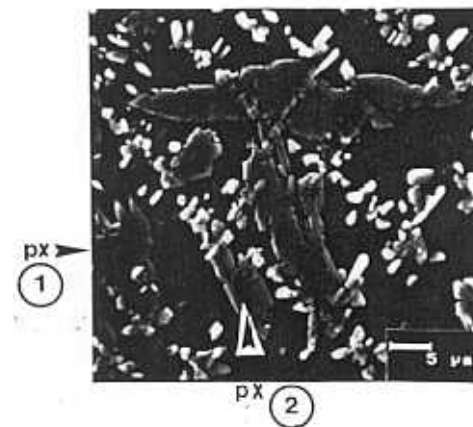
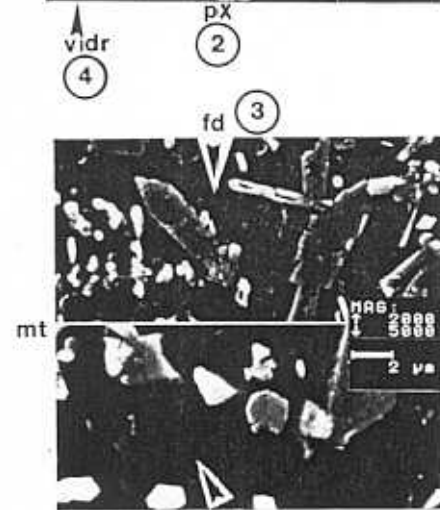
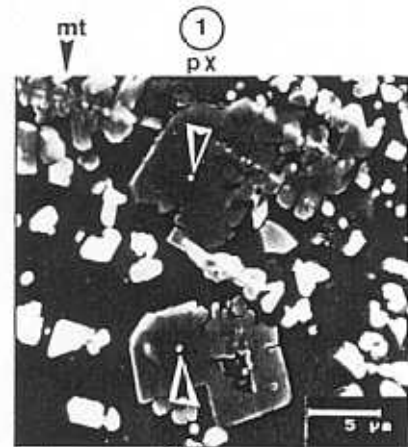
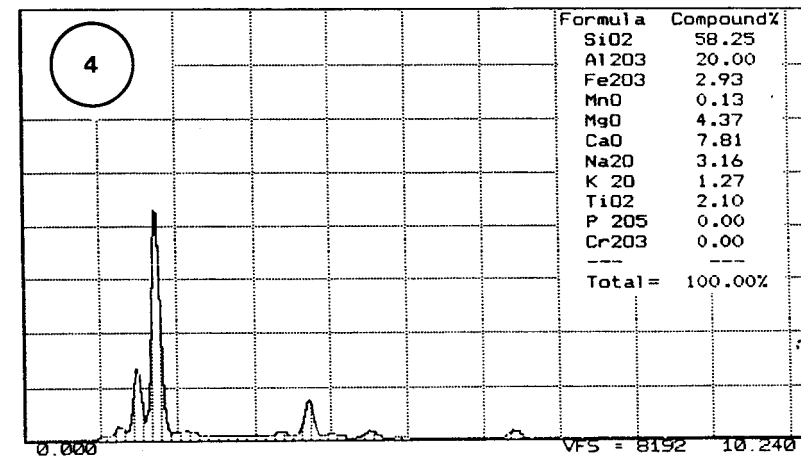
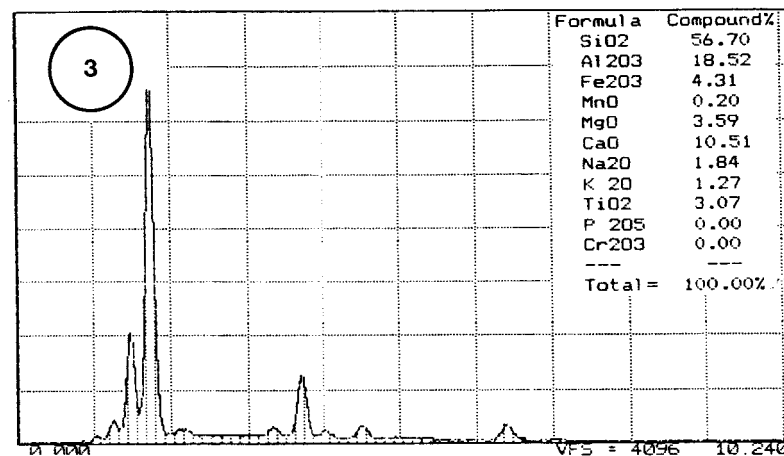
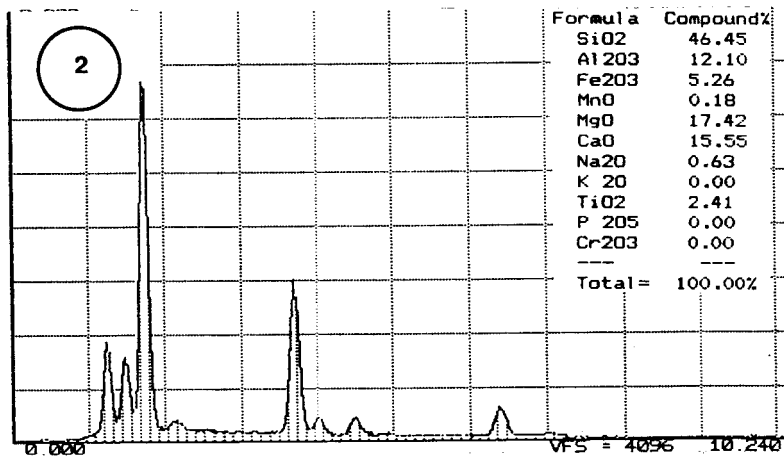
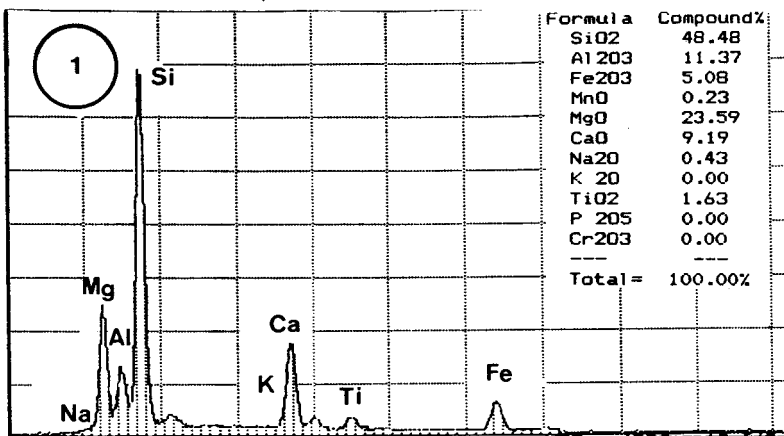
►►, (pág. 141).

*Fig. 37 b).- Microestructura y Microanálisis del mismo vidrio tratado a 1060°C, temperatura del segundo pico exotérmico. px = fase piroxeno; fd = fase feldespato (plagioclasa); mt = magnetita y óxidos de Fe/Ti; vidr = fase vítrea residual. Lo más llamativo de esta muestra, es el grado de orientación que alcanzan las magnetitas dando lugar a verdaderas "redes o mallas cristalinas" (primera micrografía). Los piroxenos, con hábitos muy distintos al primer tratamiento, son microanalíticamente muy parecidos con fuertes variaciones en los contenidos de magnesio y calcio. El feldespato, aparece como una fase muy secundaria entre los cristales de piroxeno y, se distingue de la fase vítrea por dar un contraste ligeramente más claro (tercera y cuartas micrografías).*











► Por último, el vidrio **VOLZ11**, el cual sólo presenta dos picos exotérmicos, cuando es enfriado a 860°C, (*Fig. 38 a*)), presenta una microestructura que indica, también, un crecimiento esferulítico, más homogéneo que en otros vidrios.

Cuando se observa por MEB/EDX, tiene un aspecto que recuerda a plaquetas de un "mosaico", cuyos dibujos interiores están formados por dendritas muy homogéneamente desarrolladas. Estas plaquetas, están perfectamente delimitadas por una red de finos "canales" de vidrio, que son los responsables de este aspecto de mosaico a bajos aumentos.

Los microanálisis puntuales realizados, indican que estas cristalizaciones son piroxenos augíticos subcálcicos y muy ricos en Mg, como en el vidrio VOFT1.

Cuando es enfriado a 1100°C, segundo pico exotérmico, (*Fig. 38 b*)), da una microestructura semejante al vidrio VOFT1, si bien aquí los cristales de piroxenos tienen hábitos más alargados y dispuestos en agregados subparalelos. A pocos aumentos recuerdan a morfologías en pluma o en espina.

La fracción de volumen de fase cristalina es también mucho menor y las magnetitas muy abundantes formando ejes dendriformes muy largos. Sobre estos ejes y, perpendicularmente a ellos, también se desarrollan cristalizaciones de la misma fase. Presentan, también, cierto grado de orientación aunque no es tan espectacular como en el vidrio VOFT1.

La plagioclasa, aparece como una fase incipiente en pequeños cristales junto con las magnetitas.

Microanalíticamente, los resultados obtenidos en este vidrio, son del todo similares a la muestra VOFT1. Así, los piroxenos corresponden también a augitas subcálcicas y a pigeonitas muy ricas en Mg; las titanomagnetitas, junto con las del vidrio VOFT1, tienen menores contenidos en Ti y por último, las plagioclasas son también de composición labradorítica.

► Así pues, cada intervalo térmico, correspondiente a cada uno de los tres picos exotérmicos, está caracterizado por una microestructura y por la desvitrificación de unas fases determinadas.

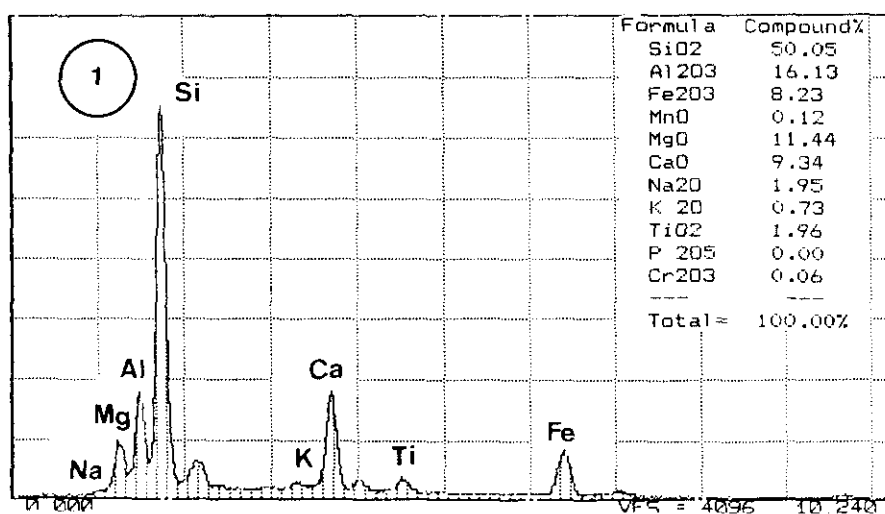
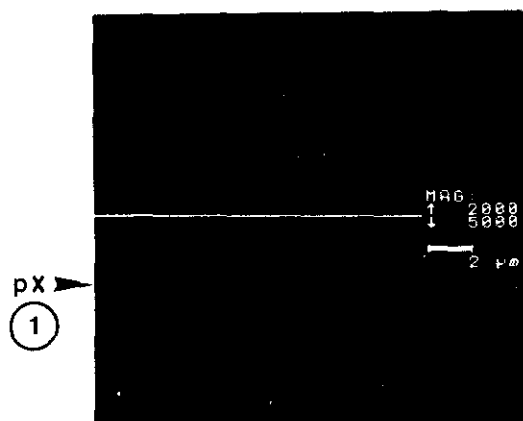
En líneas generales, se pueden considerar tres grupos de vidrios con comportamientos similares desde el punto de vista microestructural y microanalítico, grupos que se correlacionan con los establecidos a partir de su composición química y caracterización física: 1) VOHI06, VOTF1 y VOTF2, vidrios de composición tefrítica y con una alta tendencia a la desvitrificación; 2) VOLG16 y VOGC02, vidrios de composición traquibasáltica con una tendencia menor a la desvitrificación y, 3) VOFT1 y VOLZ11 vidrios de composición basáltica, los cuales presentan a bajas temperaturas el mayor grado de desvitrificación.

►, (pág. 145).

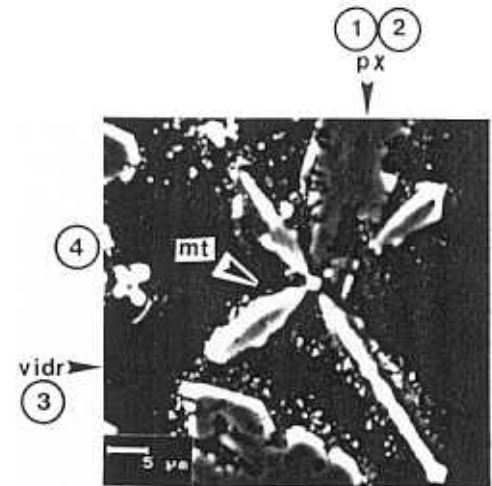
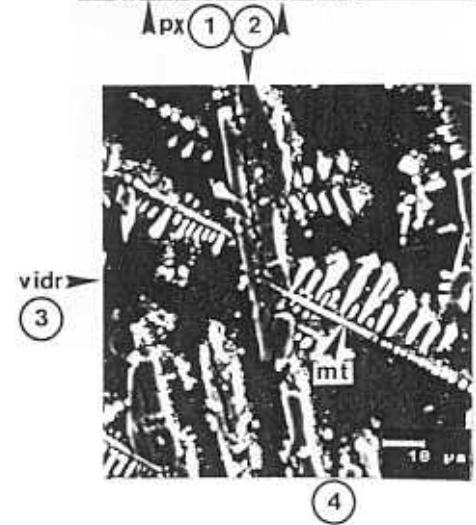
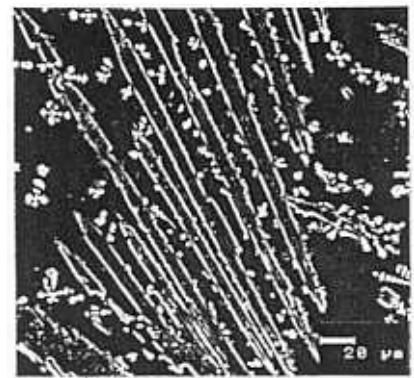
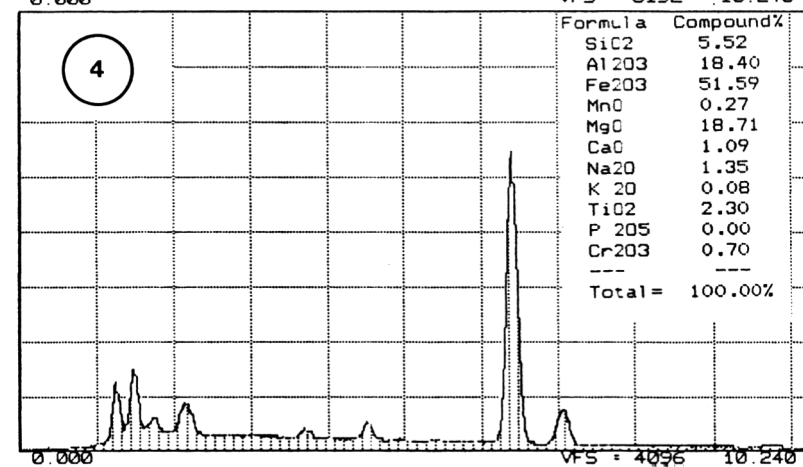
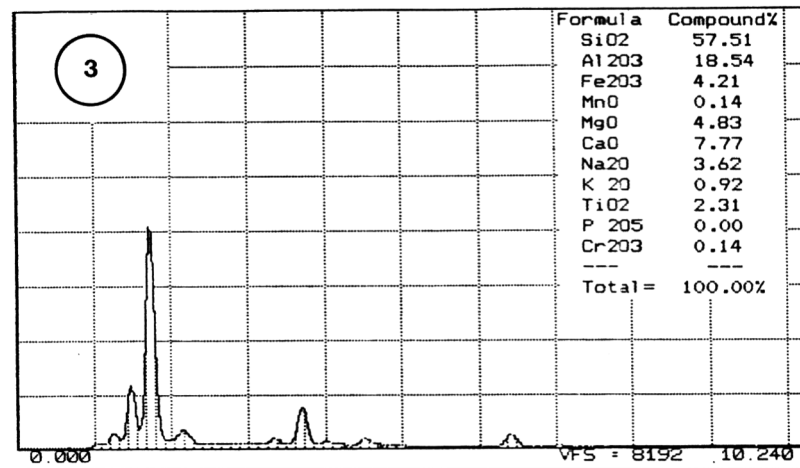
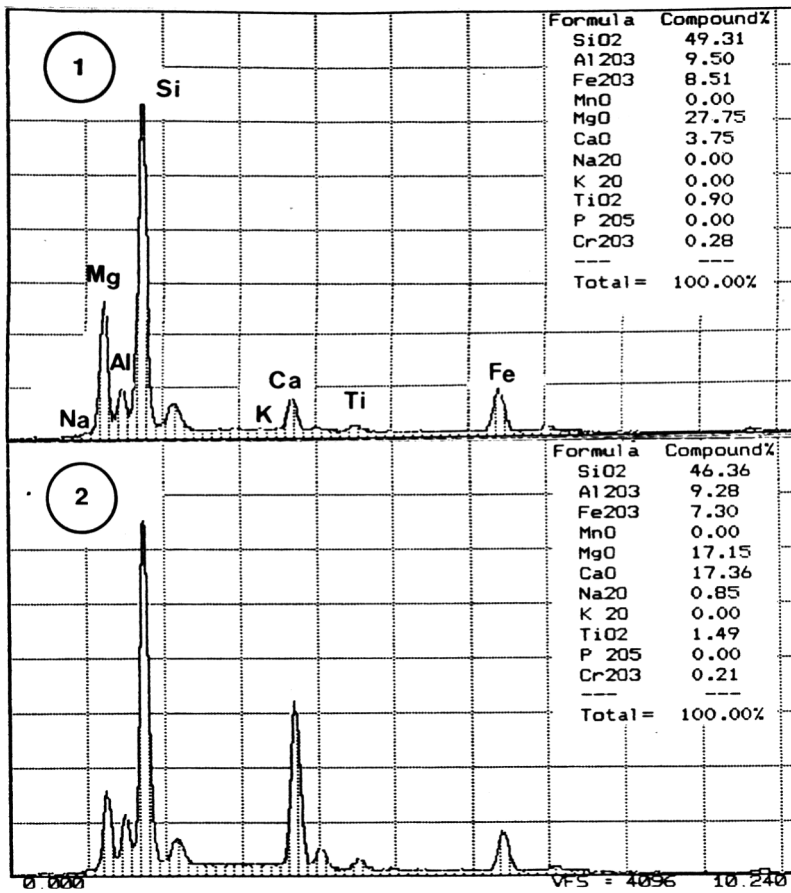
*Fig. 38 a).- Microestructura y Microanálisis del vidrio VOLZ11 tratado a 860°C, temperatura del primer pico exotérmico. px = fase piroxeno. Tanto desde el punto de vista microestructural como desde el punto de vista microanalítico, esta muestra es similar al vidrio VOFT1. Presenta un más homogéneo con crecimientos dendríticos muy desarrollados, dando una estructura en "mosaico".*

►►, (pág. 147).

*Fig. 38 b).- Microestructura y Microanálisis del mismo vidrio tratado a 1100°C, temperatura del segundo pico exotérmico. px = fase piroxeno; mt = magnetitas y óxidos de Fe/Ti; vidr = fase vítrea residual. Los cristales de piroxenos, se presentan con una morfología tabular muy desarrollada. También, microanalíticamente, dan fuertes variaciones en los contenidos de magnesio y calcio. Las fases de Fe/Ti, aunque aparecen orientadas, no dan formaciones tan espectaculares como en el vidrio VOFT1.*











En cuanto a la microestructura, las diferencias vienen determinadas por el carácter más o menos masivo de las cristalizaciones desvitrificadas.

Así, el primer intervalo exotérmico se caracteriza por sus morfologías esferulítico - dendríticas de composición piroxénica. Tanto en los vidrios tefríticos como en los basálticos, esta cristalización es masiva con esferulitos de pequeño tamaño tapizando casi por completo las muestras. En los traquibasálticos, también se dan formas esferulíticas, pero se caracterizan porque el porcentaje de fase vítrea residual es mucho mayor que en los anteriores.

En los enfriamientos correspondientes al segundo pico exotérmico, entre los 1040°C - 1100°C, la microestructura desarrollada por estos vidrios es radicalmente distinta. En primer lugar, el porcentaje de fase vítrea aumenta en todos los casos. Las fases cristalinas desvitrificadas, piroxeno, plagioclasea y óxidos de Fe/Ti, aparecen con morfologías más idiomorfas: prismáticas, tabulares y cúbicas. También, es característico de este intervalo el grado de orientación generalizado que se observa en las fases de Fe/Ti.

Por último, en el intervalo del tercer pico exotérmico, todas las muestras se caracterizan por ser materiales casi completamente vítreos, en los que existen algunas cristalizaciones diseminadas de pequeños cristales de magnetitas. A veces se observan "craqueados" de los vidrios que pueden favorecer un inicio de la desvitrificación.

Desde el punto de vista microanalítico, las diferencias son más acusadas, tanto entre los distintos grupos de vidrios como dentro de cada grupo según el intervalo exotérmico.

Dentro del grupo de los vidrios tefríticos, VOHI06, VOTF1 y VOTF2, los esferulitos del primer pico exotérmico, son piroxenos augíticos y augíticos ricos en Fe, mientras que los que cristalizan en el segundo intervalo exotérmico, son más ricos en Ca, dando composiciones típicas de la serie diopsido - hedembergita.

Para los vidrios VOFT1 y VOLZ11, los piroxenos, del primer y segundo exotérmico, son en general más pobres en Ca y muy ricos en Mg, clasificándose como augitas subcálcicas y/o pigeonitas.

En el grupo de los vidrios traquibasálticos, sólo se detectan piroxenos en el intervalo de menor temperatura y son de composición augítica y diopsídica.

La fase feldespato (plagioclasea), en todos los casos, es de composición andesina - labradorita. Las diferencias entre los distintos grupos de vidrios, son más de carácter microestructural, apareciendo en cristales idiomorfos o como cristalizaciones incipientes poco desarrolladas.

Finalmente, en cuanto a las fases de Fe/Ti, casi siempre titanomagnetitas o magnetitas, desvitrifican en todo el intervalo de temperaturas. Sus morfologías son similares y microanalíticamente, las únicas diferencias que se registran son las distintas relaciones de Fe/Ti .

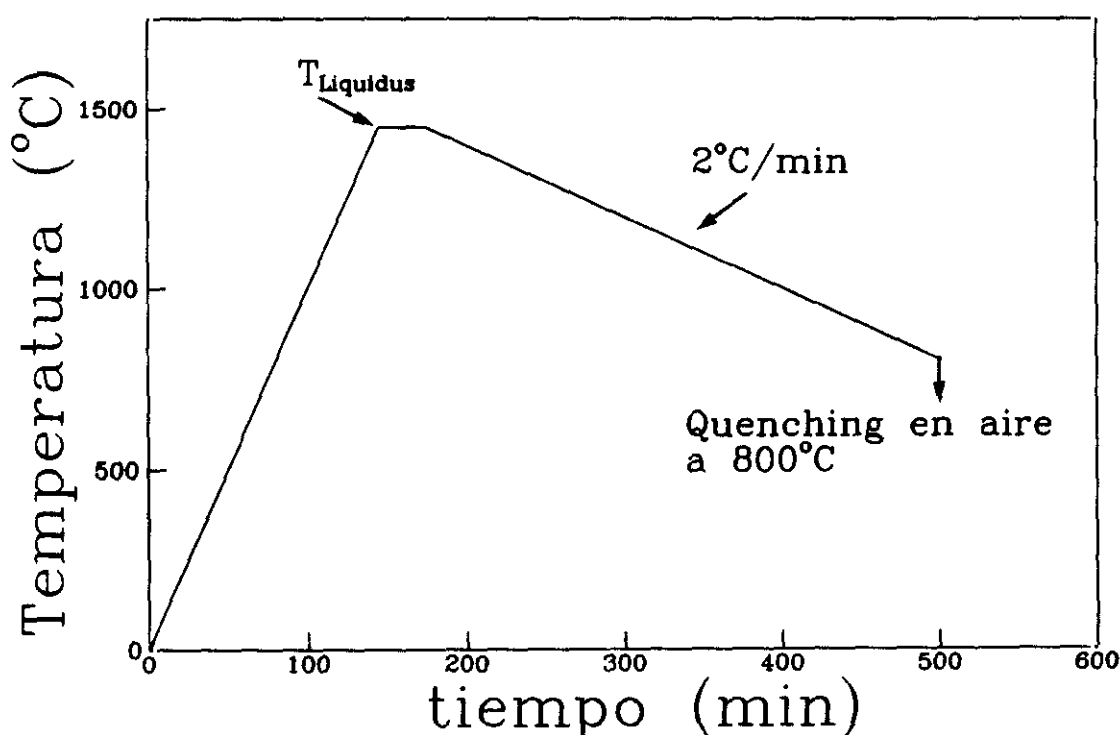
### III.3.1.2.- Ensayos de Enfriamientos lentos, "vía petrúrgica", en el intervalo Temperatura de Fusión ( $T_L$ ) - 800°C.

Después de la identificación previa microestructural y microanalítica de las fases que desvitrifican en los vidrios originales, dentro de los intervalos térmicos fijados, se ha procedido , en una segunda etapa, al estudio microestructural de los mismos simulando un proceso petrúrgico.

Como muestra la *Fig. 39*, se ha realizado un tratamiento de enfriamiento relativamente lento y continuo, a 2°C/min, desde 1450°C, ( $T_L$ ), hasta 800°C. En vez de continuar el enfriamiento hasta temperatura ambiente dentro del horno, se ha preferido "congelar" el ensayo a 800°C, mediante "quenching" en aire, por las razones que ya han sido expuestas anteriormente.

El equipo experimental utilizado para estos ensayos es el mismo que se ha utilizado en los ensayos anteriores.

Se han realizado en todos los vidrios originales de la serie VO, incluido el vidrio VOGC19 en el que no se realizaron los ensayos de "quenching", ya que no presentaba ningún pico exotérmico que indicara la desvitrificación de alguna fase cristalina.



*Fig. 39.- Ciclo térmico seguido para el proceso petrúrgico simulado.  $T_{Liquidus}$  = temperatura de fusión. La velocidad de calentamiento para alcanzar la temperatura de fusión fue de 10°C/min.*

En la Fig. 40, se muestran los difractogramas de DRX de los materiales obtenidos.

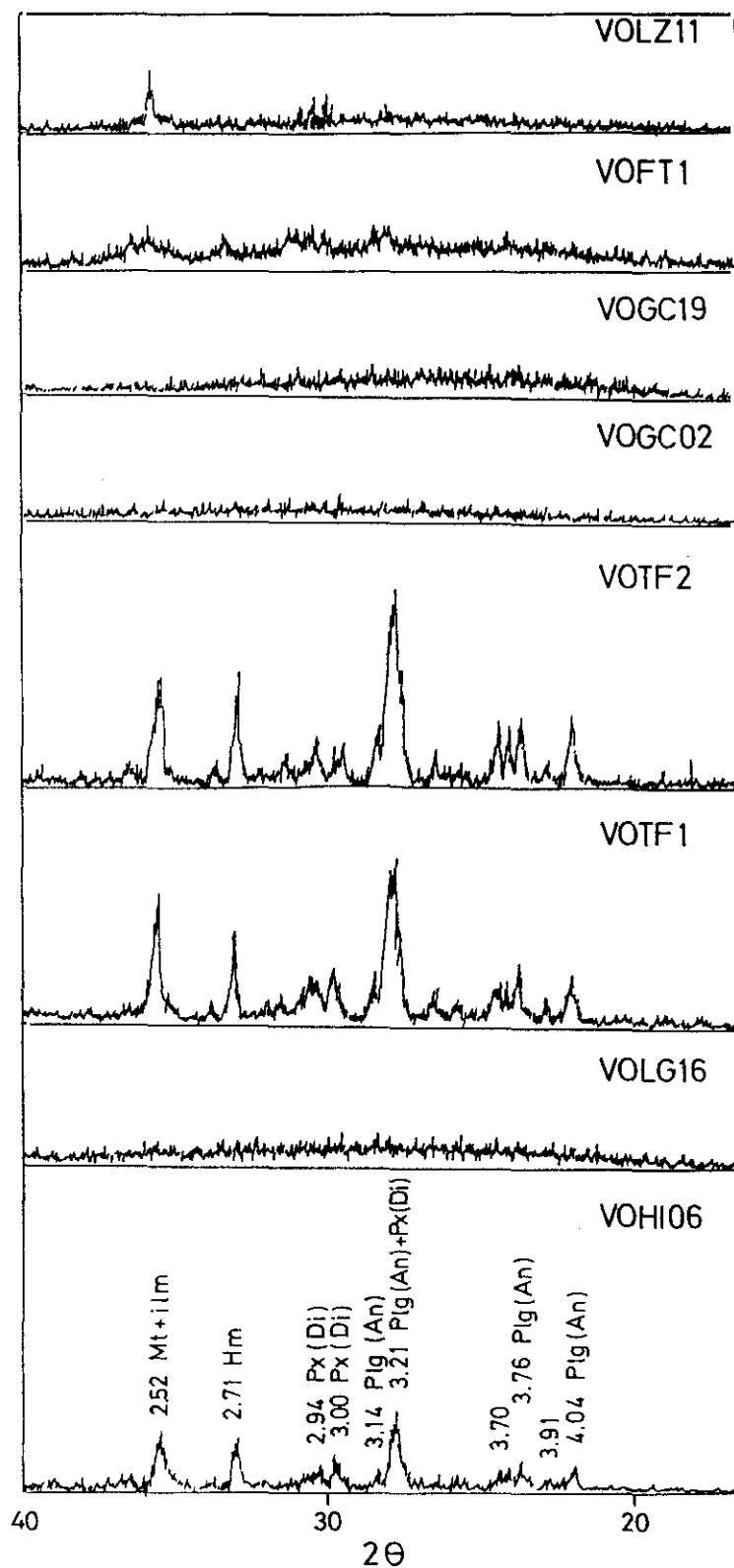


Fig. 40.- Difractogramas de los materiales obtenidos por "vía petrúrgica", según el ciclo térmico de la Fig. 39.

Comparando el grado relativo de cristalización a partir de la observación de los difractogramas de DRX, se comprueba un comportamiento diferente de cristalización por "vía petrúrgica" según los tres grupos de vidrios que se han establecido.

Así los vidrios VOHI06, VOTF1 y VOTF2, muestran unos difractogramas con picos de difracción muy definidos, lo que supone un alto grado de cristalización.

En cambio, los vidrios VOFT1 y VOLZ11 muestran unos difractogramas, en los cuales, aunque se leen picos de difracción, éstos están muy pocos desarrollados lo que indicaría, a priori, un menor grado de cristalización.

Por último, los vidrios VOLG16, VOGC02 y VOGC19 dan difractogramas típicos de materiales amorfos, es decir, que se tratan de materiales con un grado de cristalización nulo.

Los picos de difracción de las fase desvitrificadas corresponden a piroxenos, plagioclasas y óxidos de Fe/Ti, como era de esperar según los resultados obtenidos en los ensayos de "quenching" previos.

No obstante, lo que sí se aprecia son diferencias en cuanto a la abundancia relativa de las fases, como por ejemplo, el mayor desarrollo de los picos de difracción de la plagioclasa en los vidrios VOTF1 y VOTF2, lo que indicaría que constituye la fase mayoritaria y mejor cristalizada.

Por otro lado, mientras que en los difractogramas obtenidos para las muestras VOLG16 y VOGC02 no se registran ningún pico de difracción, en los ensayos previos de "quenching" sí se obtenían desvitrificaciones de estas fases en los distintos intervalos térmicos ensayados.

En los vidrios VOFT1 y VOLZ11, ocurre algo similar, es decir, aquí aparecen los picos de difracción mucho menos desarrollados que en los enfriamientos bruscos realizados en los intervalos de temperaturas correspondientes a los picos exotérmicos.

Aunque los resultados de DRX, evidentemente son indicativos del grado de cristalización y de la abundancia relativa de las fases que existen en estos materiales, al realizar el estudio microestructural por MEB, se observa que no siempre se está ante un material completamente vítreo.

► Para el estudio microestructural de estos materiales por MEB, se realizaron en las probetas de ensayo dos cortes: uno vertical desde la superficie (interfase aire - vidrio) hacia el interior, y otro transversal para ver el grado de cristalización en volumen. De esta forma se tienen dos aspectos del mismo vidrio en una sola muestra de observación.

En las *Figs. 41 a 46*, se muestran los aspectos de las observaciones microestructurales realizadas en cada vidrio. Junto con las micrografía de microscopía, se presenta un esquema del crisol donde se localizan los distintos puntos de observación.

► Así, en los vidrios VOHI06, VOTF1 y VOTF2, (Figs. 41 y 42), de composiciones químicas muy similares, se obtienen materiales prácticamente cristalizados en su totalidad. Se observa una microestructura zonada: en las zonas cercanas a las interfases aire - vidrio, el volumen de fracción cristalina es menor y normalmente son óxidos de Fe/Ti las fases que predominan. Hacia el interior, estos vidrios presentan cristalizaciones masivas de las fases mayoritarias piroxeno y plagioclasa.

En el vidrio VOHI06, (Fig. 41), aunque se observa un alto grado de desvitrificación, ésta es muy heterogénea. El piroxeno presenta morfologías esferulíticas y dendríticas, semejantes a las observadas en los ensayos de enfriamientos bruscos, pero de tamaños inferiores. Las plagioclasas presentan formas idiomorfas, más frecuentes hacia las zonas externas de la probeta. Hacia el interior, aparecen formando "enrejados" cristalinos siempre en contacto con la fase piroxeno.

En los vidrios VOTF1 y VOTF2, (Fig. 42), también se presentan las tres fases plagioclasas, piroxenos y óxidos de Fe/Ti, pero a diferencia del vidrio anterior, dan una microestructura mucho más homogénea. Tanto los piroxenos como las plagioclasas presentan formas prismáticas y tabulares idiomorfas, cubriendo prácticamente toda la muestra. Los óxidos de Fe/Ti, además de predominar en las zonas superficiales, se distribuyen también aleatoriamente por el resto formando ejes dendriformes con crecimiento cristalino de la misma fase a ambos lados del eje central.

► Los vidrios VOFT1 y VOLZ11, (Figs. 43 y 44), cuyos difractogramas muestran, a priori, un menor grado de cristalización, cuando se observan por MEB, demuestran ser materiales altamente vitrocrystalinos para lo que cabría esperarse a partir de DRX. Presentan, también, una microestructura zonada pero mucho más heterogénea; un tamaño de grano cristalino muy inferior y un mayor porcentaje de fase vítrea.

Desvitrifican, como fases mayoritarias, piroxenos y óxidos de Fe/Ti y plagioclasa, ésta muy escasa y siempre en cristales pequeños o como cristalización incipiente. Las magnetitas son también más abundantes hacia la interfase aire - vidrio, pero aparecen, sobre todo en el vidrio VOFT1, distribuidas por toda la muestra.

En el vidrio VOFT1, (Fig. 43), los óxidos de Fe/Ti da lugar a morfologías estrelladas, visibles a simple vista. Estas formas, responden a un ordenamiento originado por el alto grado de orientación en direcciones determinadas de las magnetitas. Hacia el centro de las estrellas y, perpendicularmente a las magnetitas, se disponen cristales idiomorfos de piroxeno, los cuales unas veces crecen directamente a partir de los cristales alineados de magnetitas y otras veces aparecen aislados sin estar en contacto con dichos cristales.

Alrededor de estas formas estrelladas y, más abundantemente hacia la zona superficial, se distinguen áreas de fase vítrea de colores grisáceos dando un aspecto traslúcido a simple vista. Cuando se observa por MEB a elevados aumentos esta zona, se distinguen una gran cantidad de esferulitos piroxénicos, constituidos por pequeñísimos cristales ( $< 1 \mu\text{m}$ ), cuyos núcleos son de la misma naturaleza. En muchos casos, puede observarse que dichos esferulitos se van agregando a las formas estrelladas, desarrollando en sus bordes una franja entre 50 y 100  $\mu\text{m}$  de ancho de crecimientos dendriformes. Estas dendritas, penetran hacia las zonas interiores de las estrellas sirviendo de guía al desarrollo y crecimiento cristalino.

►, (pág. 155).

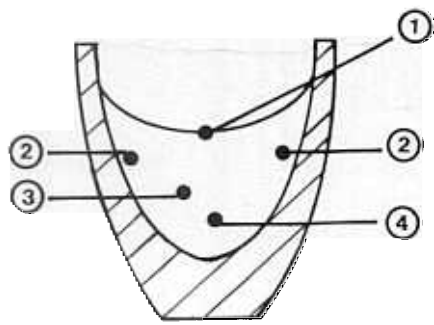
*Fig. 41.- Microestructura del vidrio VOH106, cuando es tratado según el ciclo térmico de la Fig. 39. En el esquema del crisol, puede verse los puntos a los que corresponden las micrografías. De esta forma, se aprecia que la microestructura es muy heterogénea desde la interfase aire - vidrio hacia el interior. En las zonas superficiales y, en los bordes, predominan las cristalizaciones de magnetitas (1) y de fase feldespática (2). En las zonas más internas, se da una cristalización masiva de fases piroxeno y feldespato. La primera dando morfologías esferulítico - dendríticas (4) y, la segunda dando lugar a una microestructura de "redes o enrejados" cristalinos. px = fase piroxeno; fd = fase feldespato (plagioclasea); mt = magnetita y óxidos de Fe/Ti.*

►►, (pág. 157).

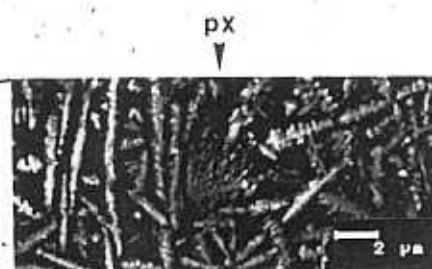
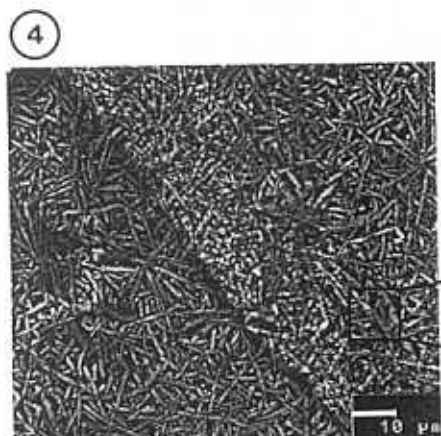
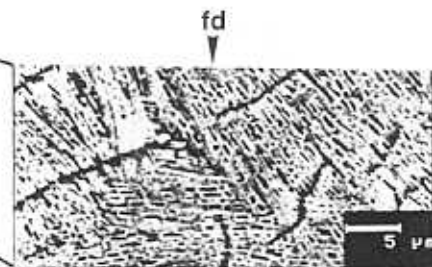
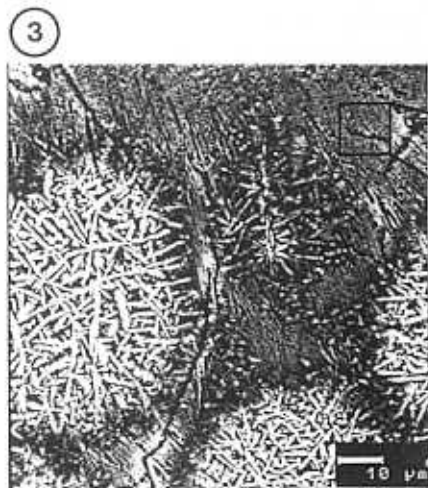
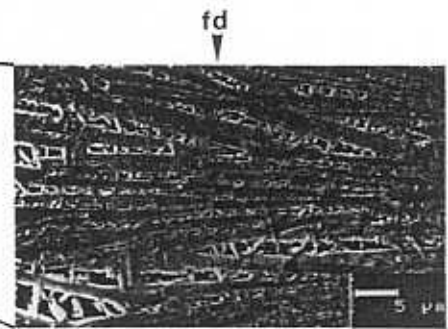
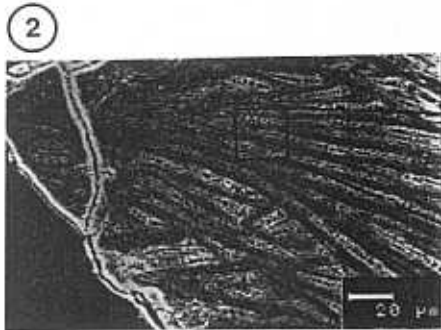
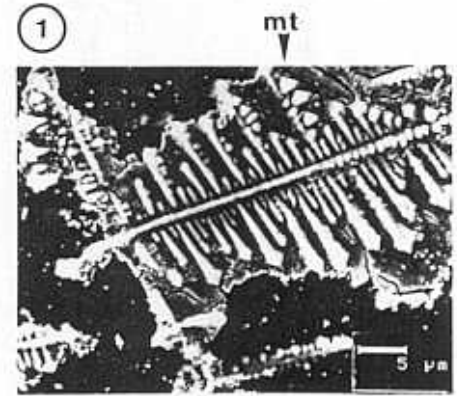
*Fig. 42.- Microestructura del vidrio VOTF1, cuando es tratado según el ciclo térmico de la Fig. 39. La micrografía (1), muestra un aspecto a pocos aumentos de la probeta observada. Como puede verse, la microestructura es muy homogénea comparada con el vidrio anterior. Lo único que cabe destacar, es la relativa mayor abundancia de fases de Fe/Ti en las zonas cercanas a la interfase aire - vidrio. Tanto la fase feldespato como la fase piroxeno se presentan en hábitos tabulares idiomorfos. Los piroxenos siempre dan un contraste más claro. px = fase piroxeno; fd = fase feldespato (plagioclasea); mt = magnetita y óxidos de Fe/Ti.*

►►►, (pág. 159).

*Fig. 43.- Microestructura del vidrio VOFT1, cuando es tratado según el ciclo térmico de la Fig. 39. En la micrografía (1) se muestra el aspecto de esta probeta desde la interfase aire - vidrio hacia el interior, según se expresa en el esquema del crisol. La microestructura desarrollada, es muy heterogénea distinguiéndose diferentes ámbitos o dominios de cristalización. Como siempre existe un predominio de cristalizaciones de óxidos de Fe/Ti en las zonas superficiales (2). Los piroxenos dan formas esferulíticas, (3) (4), y tabulares creciendo perpendicularmente a las alineaciones de magnetitas, normalmente, en las zonas centrales de las formas estrelladas, (3). En esta muestra, la fase feldespato sólo aparece en algunas zonas y nunca muestra un crecimiento importante. Suele distinguirse por contrastes algo más claros en algunas zonas intercristalinas.*

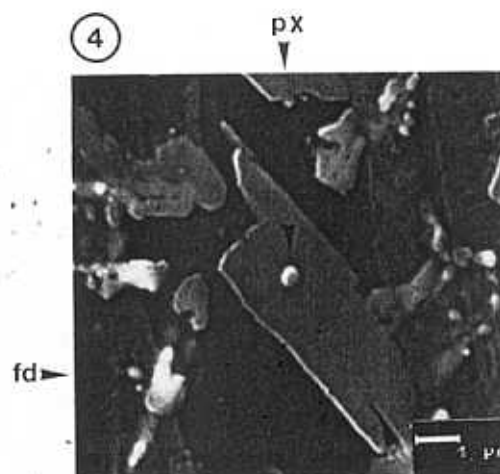
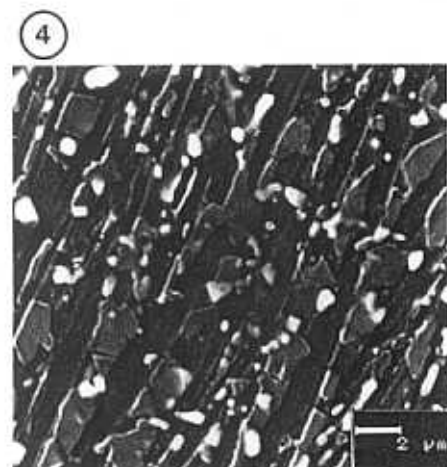
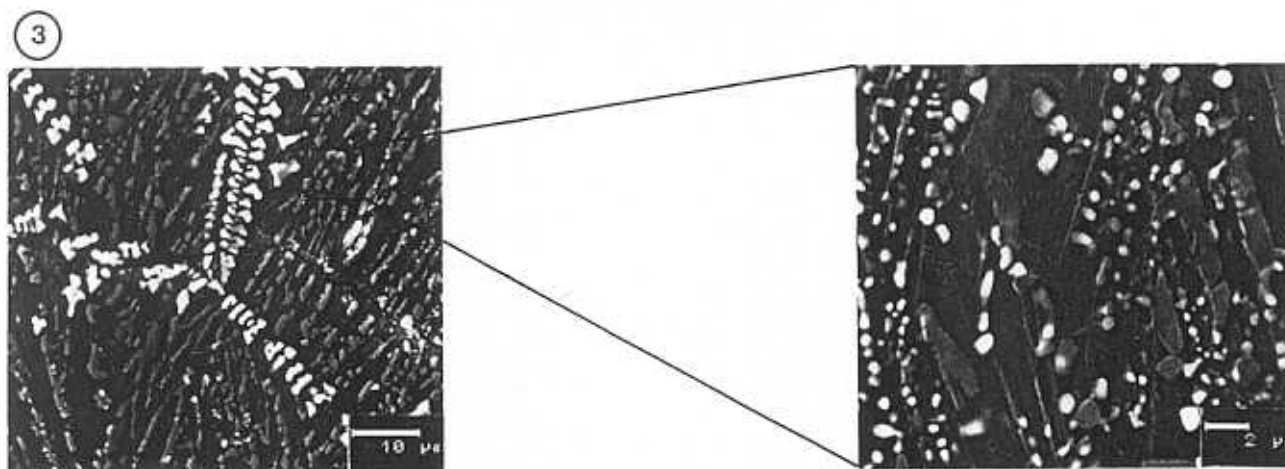
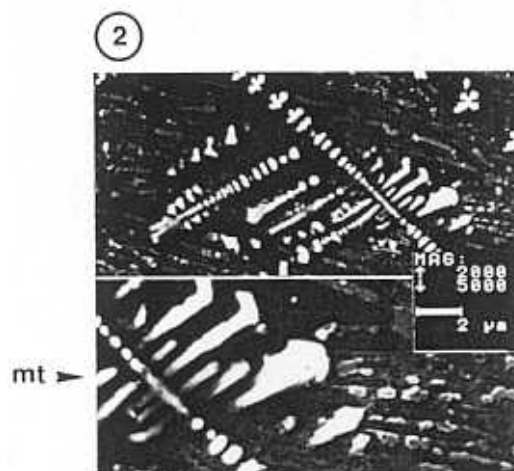
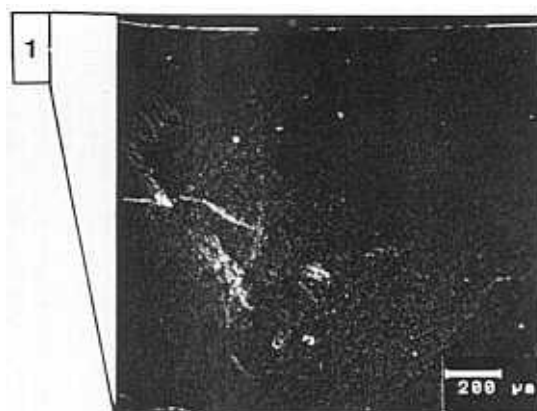
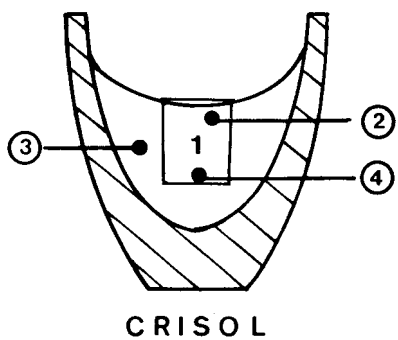


CRISOL

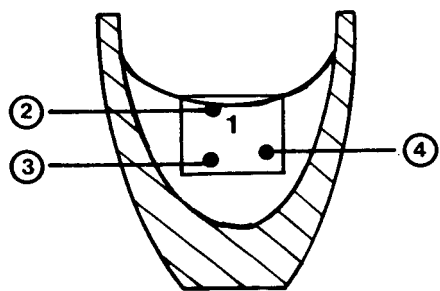




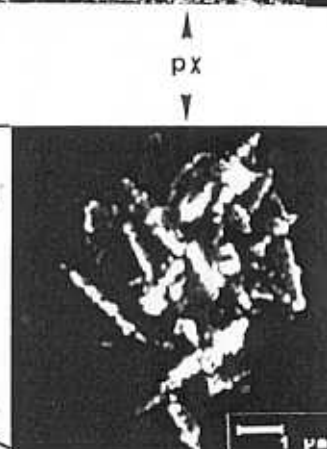
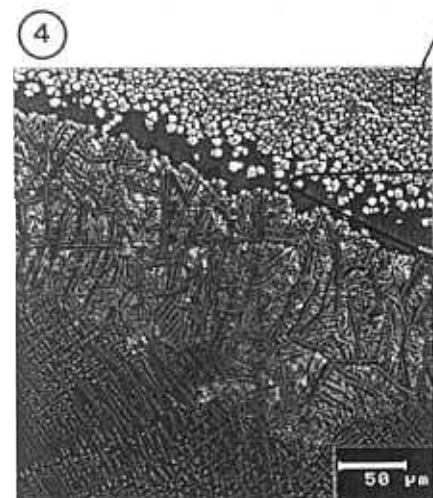
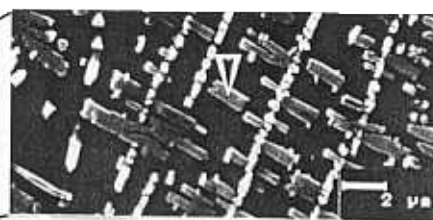
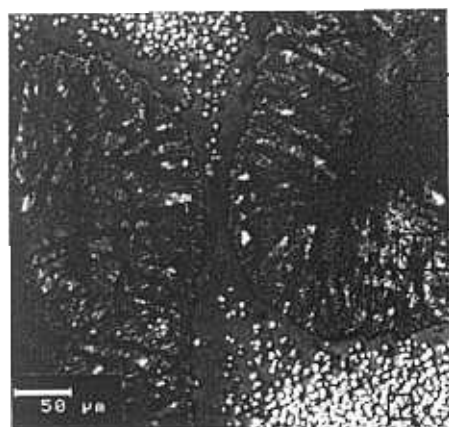
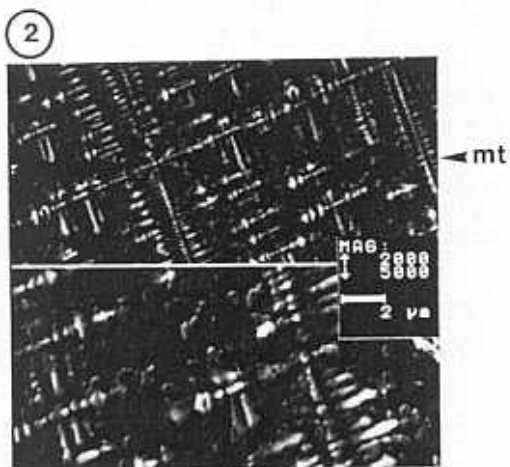
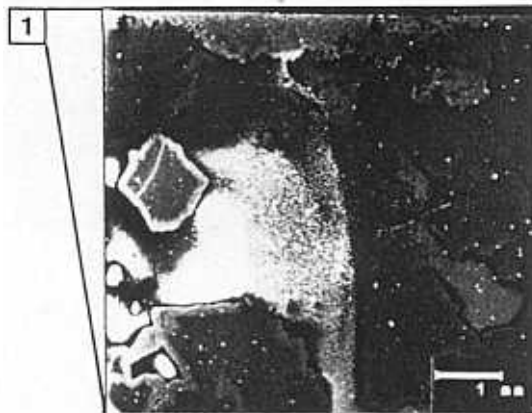








CRISOL





Por otro lado, el vidrio VOLZ11, (Fig. 44), presenta una microestructura semejante al vidrio anterior, pero más homogénea.

Prácticamente el vidrio es de composición piroxénica cristalizado en pequeños cristales esferulíticos, los cuales, a elevados aumentos se presentan como asociación de ejes dendriformes con crecimientos laterales de cristales, más desarrollados que en el caso anterior. Muchas veces estas formas recuerdan a "hojas" o "plumas".

En este material vitrocrystalino, es el único donde se ha podido ver, junto con la cristalización "per se" del piroxeno, núcleos de esferulitos incipientes constituidos por magnetitas, lo cual indicaría que esta fase actúa como nucleante de otras. Este fenómeno, no constituye un hecho general, por lo que no puede concluirse, a diferencia de otros autores, (QUERALT, 1988; PÉREZ ARENCIBIA, 1988), que la fase piroxeno se nuclea a partir de los óxidos de Fe/Ti.

► Por último, al observar por MEB, los materiales obtenidos a partir de los vidrios VOLG16, VOGC02 y VOGC19, (Figs. 45 y 46 a) - b)), se comprueba que son materiales completamente vítreos, como predecían sus respectivos difractogramas de DRX.

Ni siquiera en los vidrios VOLG16 y VOGC02, que ya se caracterizaban en los ensayos de "quenching" por ser los vidrios con menor fracción de volumen de fase cristalina, llegan a desarrollarse cristalizaciones esferulítico - dendríticas de piroxenos.

Sólo en el vidrio VOLG16, (Fig. 45), se detectan algunas cristalizaciones estrelladas dispersas en toda la masa vítrea y de llamativo color marrón, visibles a simple vista, en cuyos extremos se observan por MEB cristalizaciones incipientes de piroxeno.

La microestructura que presenta la muestra VOGC02, (Fig. 46 a)), es un craqueado del vidrio, en el que a elevados aumentos pueden apreciarse gotas de inmiscibilidad. De forma completamente aislada, se han observado algunos inicios de cristalización en los que, con dificultad, pueden distinguirse dendritas cuyos ejes están constituidos por pequeñísimos cristales de óxidos de Fe.

En cambio, la muestra VOGC19, (Fig. 46 b)), después del proceso de enfriamiento seguido, es un material vítreo muy homogéneo, en el que aparecen numerosas burbujas. En las paredes de estas burbujas, se distinguen estructuras "celulares" con centros más o menos esféricos y de contraste más blanco. Rodeando a estas pequeñas cavidades, pueden apreciarse pequeños puntos blancos inmersos en el vidrio. Estas peculiares microestructuras dadas en las burbujas, pudieran tratarse de pequeños gérmenes o gotas de inmiscibilidad muy incipientes.

►, (pág. 163).

*Fig. 44.- Microestructura del vidrio VOLZ11, cuando es tratado según el ciclo térmico de la Fig. 39. Presenta una microestructura muy semejante al vidrio VOFT1 pero mucho más homogénea. La micrografía (1) muestra un corte vertical de la probeta desde la interfase aire - vidrio hacia el interior, tal y como se indica en el esquema del crisol. Se distinguen, también dos zonas: una más superficial en la que predominan las cristalizaciones de magnetitas, (2); y otra zona en la que predominan las cristalizaciones de piroxenos hacia en el interior. Es en la única muestra donde se ha visto que el núcleo de los esferulitos incipientes de piroxenos estén constituidos por magnetitas, (2). Aún así, tampoco es un hecho general, observándose también el mismo tipo de crecimiento para la fase piroxeno, que en las otras muestras.*

►►, (pág. 165).

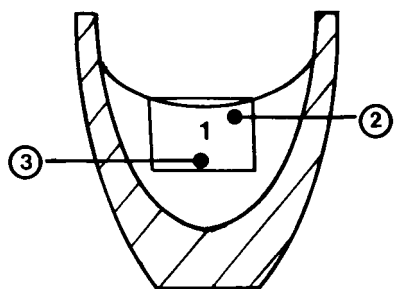
*Fig. 45.- Microestructura del vidrio VOLG16, cuando es tratado según el ciclo térmico de la Fig. 39. Como puede verse, se trata de un material prácticamente vítreo, en el que destacan formas estrelladas constituidas por óxidos de Fe/Ti. En los bordes o extremos de dichas estrellas se observan pequeñas cristalizaciones incipientes de fase piroxeno.*

►►►, (pág. 167).

*Fig. 46 a) y b).- Microestructuras de los vidrios VOGC02 y VOGC19, cuando son tratados según el ciclo térmico de la Fig. 39. Ambos son, también, materiales completamente vítreos, en los que lo único que se distinguen son estructuras craqueadas y burbujas. En algunas ocasiones y, de forma completamente aislada, pueden encontrarse incipientes crecimientos esferulíticos en la muestra VOGC02, (a 2).*

*Estas microestructuras características de vidrios muy estables, pueden favorecer los procesos de desvitrificación si se aplican tratamientos más largos o enfriamientos más lentos.*

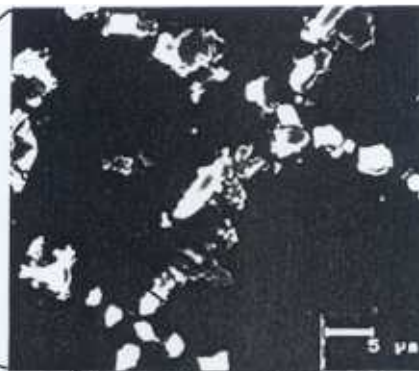
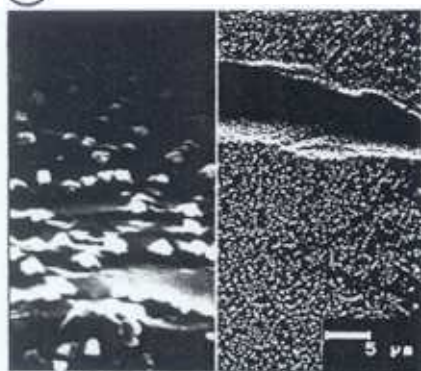




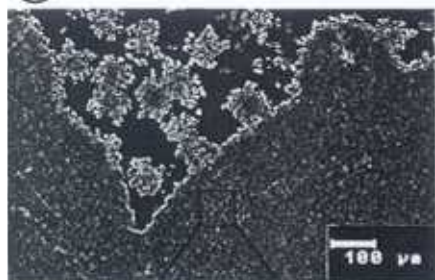
CRISOL



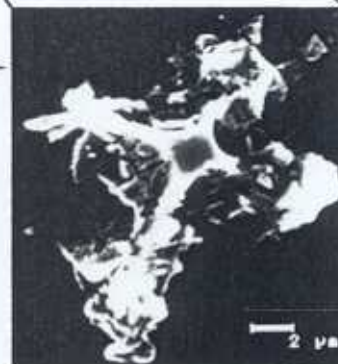
2



3

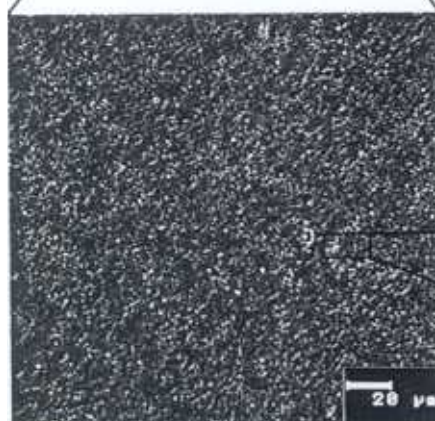


vidr



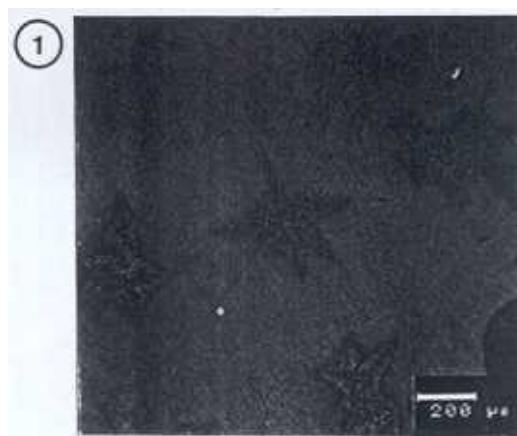
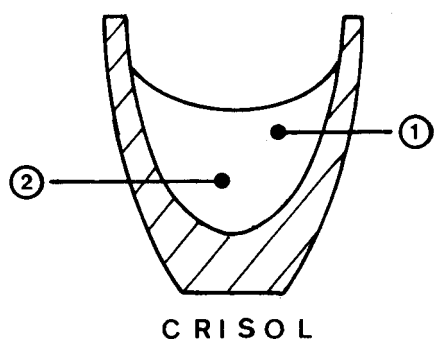
mt

px

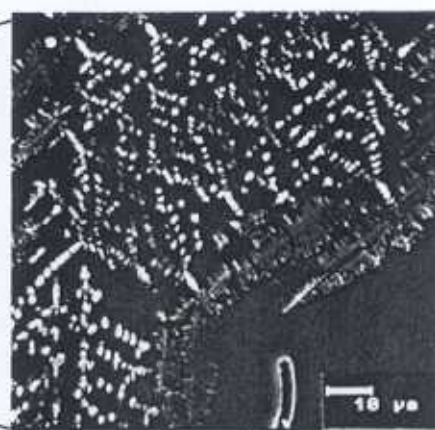








②



a

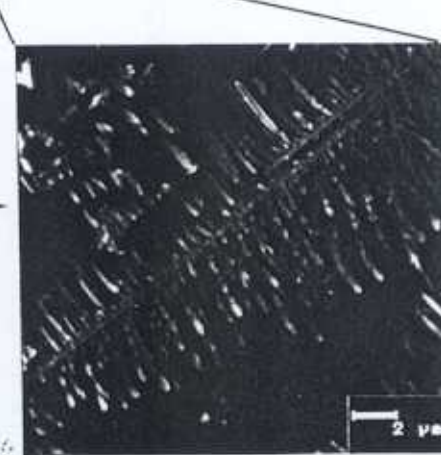
b

a



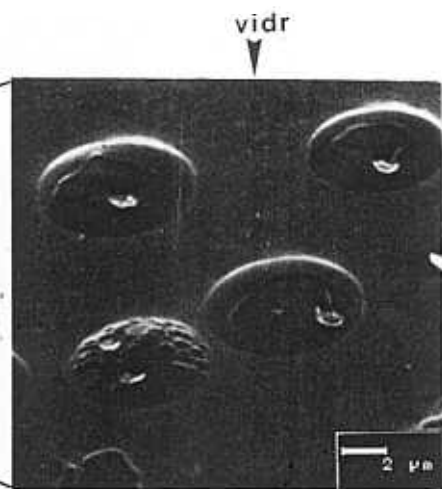
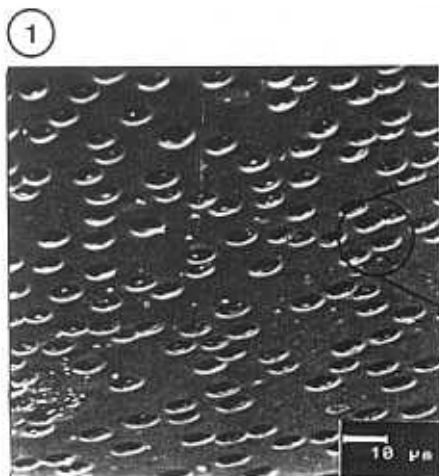
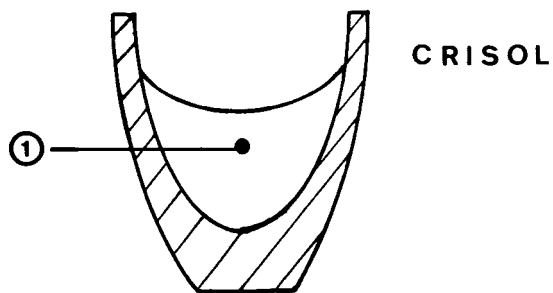
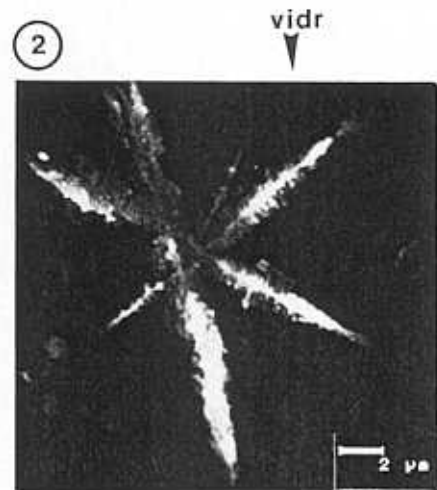
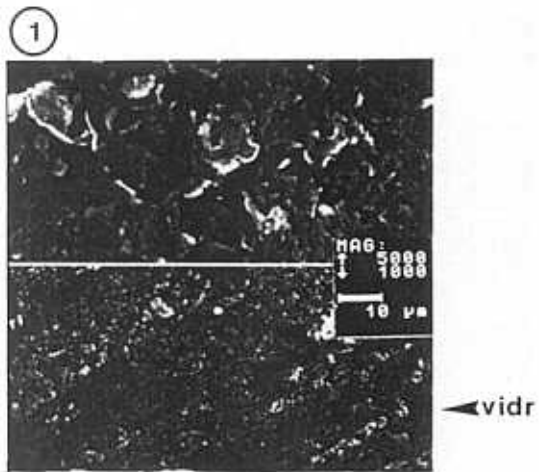
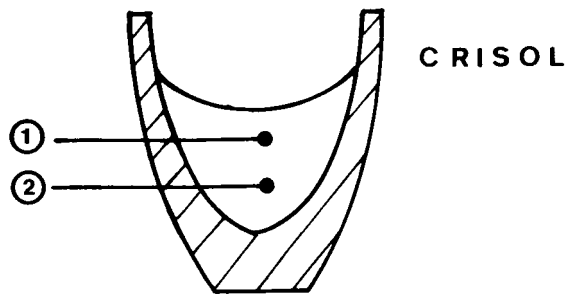
b

px





a





► Las tendencias a la desvitrificación observadas en los distintos grupos de vidrios, según el proceso petrúrgico simulado, se corresponden con los comportamientos previstos a partir de los resultados obtenidos, tanto en los ensayos de caracterización química, física y microestructural como en los ensayos previos de enfriamientos bruscos realizados en los diferentes intervalos exotérmicos.

El desarrollo de uno u otro tipo de microestructura depende, fundamentalmente, de la composición química de los vidrios de partida. Los contenidos de sílice, alúmina y alcalinos por un lado y, de los elementos ferromagnesianos por otro, están íntimamente relacionados con el grado de desvitrificación y la heterogeneidad microestructural observada en los materiales vitrocrystalinos obtenidos.

Los vidrios, que dentro del intervalo térmico experimentado (1450°C-800°C), dan un alto grado de desvitrificación, (vidrios VOHI06, VOTF1, VOTF2 y los vidrios VOFT1, VOLZ11), desarrollan una microestructura eutectoide similar a las conseguidas en sistemas experimentales de composición basáltica y piroxénico - feldespática, (*MORSE, 1980; BERKEBILE et al, 1982; COX et al, 1989*): un enfriamiento relativamente lento da lugar a una "red" de cristalizaciones con formas, predominantemente, esferulítico - dendríticas y prismáticas o tabulares más o menos idiomorfas.

El crecimiento de las cristalizaciones esferulítico - dendríticas, parecen deberse a la gran difusión del hierro en este tipo de vidrios, ya que existe un gradiente de concentración desde las zonas centrales de los esferulitos y los ejes de las dendritas hacia los extremos. Fenómenos parecidos han sido considerados como los responsables de este tipo de crecimientos, no solo en fundidos de silicatos, (*LOFGREN, 1983; DOWTY, et al 1982*), sino también en otro tipo de materiales con desarrollo de crecimientos dendríticos, (*WOODRUFF, 1973*).

Respecto a los vidrios VOLG16, VOGC02 y VOGC19, (mayores contenidos en SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cuya tendencia a la desvitrificación es muy baja o nula, únicamente se distinguen microestructuras "celulares" o "microcraqueadas" que indican una incipiente cristalización. Es probable, que tiempos más largos de tratamientos o enfriamientos más lentos den lugar a mayor fracción de volumen de fase cristalina desvitrificada. También, sería fácil conseguir la desvitrificación parcial o total de estos vidrios mediante la incorporación de agentes nucleantes.

Como característica común, no se ha observado ningún criterio microestructural por el cual se pueda establecer, como generalidad, que los mecanismos de nucleación de las distintas fases desvitrificadas se ajusten a mecanismos de nucleación heterogénea. Más bien parece tratarse, si no de una nucleación homogénea en el estricto sentido del término, sí de una nucleación "per se" debida a las propias características físicas y químicas de los vidrios originales.

Sólo en determinados intervalos térmicos o en muestras en que no existen desvitrificaciones masivas, puede decirse que los mecanismos de nucleación se ven favorecidos por las interfases vidrio - crisol o vidrio - aire. A este respecto, hay que añadir que tampoco parece un hecho general el que una fase determinada, actúe como agente nucleante de otra, (los óxidos de Fe/Ti, tradicionalmente se consideran como responsables de la nucleación y cristalización de otras fases).

### **III.3.2.- PROCESO VITROCERÁMICO**

La fabricación de materiales vitrocerámicos por "vía vitrocerámica", se basa en la desvitrificación controlada de un vidrio, previamente obtenido a temperatura ambiente, según tratamientos térmicos adecuados de nucleación y cristalización. Se habla en este caso de procesos de cristalización secundaria y de materiales vitrocerámicos s.s., (ver Capítulo I).

Mediante la determinación de las curvas TTT, Transformación - Temperatura - Tiempo (*LEWIS et al, 1979; WEINBERG, 1992*), puede visualizarse fácilmente los intervalos de nucleación y crecimiento cristalino, ya que muestran la evolución, en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento, de las fases cristalinas desvitrificadas en la matriz vítrea de la que se parte.

El proceso vitrocerámico es el de uso más generalizado en la producción de materiales vitrocerámicos a partir de materias primas puras, (TABLA I, Capítulo I), mientras que para el procesamiento de materias primas naturales, rocas y minerales, es la "vía petrúrgica" la más extendida en este tipo de industria, aunque existen trabajos de investigación a escala de laboratorio, tanto desde el punto de vista teórico - experimental sobre sistemas de composiciones basálticas, (*BERKEBILE et al, 1982; DOWTY et al, 1982; LOFGREN, 1980; LOFGREN, 1983; KIRKPATRICK et al, 1976; KIRKPATRICK et al, 1981*), como desde un punto de vista más práctico encaminados a su aplicación industrial, (*BAHL et al, 1974; BEALL et al, 1976; COLOMBRINI et al, 1981; CULLEL et al, 1984; ROUSE et al, 1985; HIDALGO et al, 1988; MARTÍNEZ MANENT et al, 1991*).

De ahí que, además de los ensayos por "vía petrúrgica" realizados, se pretenda ahora conocer la cinética de nucleación y cristalización así como caracterizar los materiales vitrocerámicos resultantes de los tratamientos térmicos llevados a cabo en los vidrios originales.

Para estos ensayos por "vía vitrocerámica", se han utilizado como material de partida los vidrios originales de la serie VR. Se han determinado sus respectivas curvas TTT y se ha realizado el estudio cinético de la nucleación y crecimiento cristalino. Asimismo, se han caracterizado microestructural y microanalíticamente por MEB/EDX y por METB/EDX, (STEM/EDX).

#### **III.3.2.1.- Curvas TTT, Transformación - Temperatura - Tiempo**

Para la elaboración de las curvas TTT correspondientes a cada vidrio original, se han realizado ensayos sobre probetas de forma prismática de 0,3 x 0,4 x 0,8 cm, entre los 700°C - 1150°C. Se han hecho determinaciones cada 50°C y tiempos de tratamientos, para cada temperatura, de 2, 4, 8 y 16 horas, es decir, una media de 40 ensayos por cada vidrio original. De cada ensayo, correspondiente a una temperatura y a un tiempo de tratamiento para cada uno de los ocho vidrios de partida, se realizó DRX para determinar la evolución de la cristalización a partir del desarrollo de los picos de difracción. En la Fig. 47, se muestra el proceso seguido para la obtención de las curvas TTT.

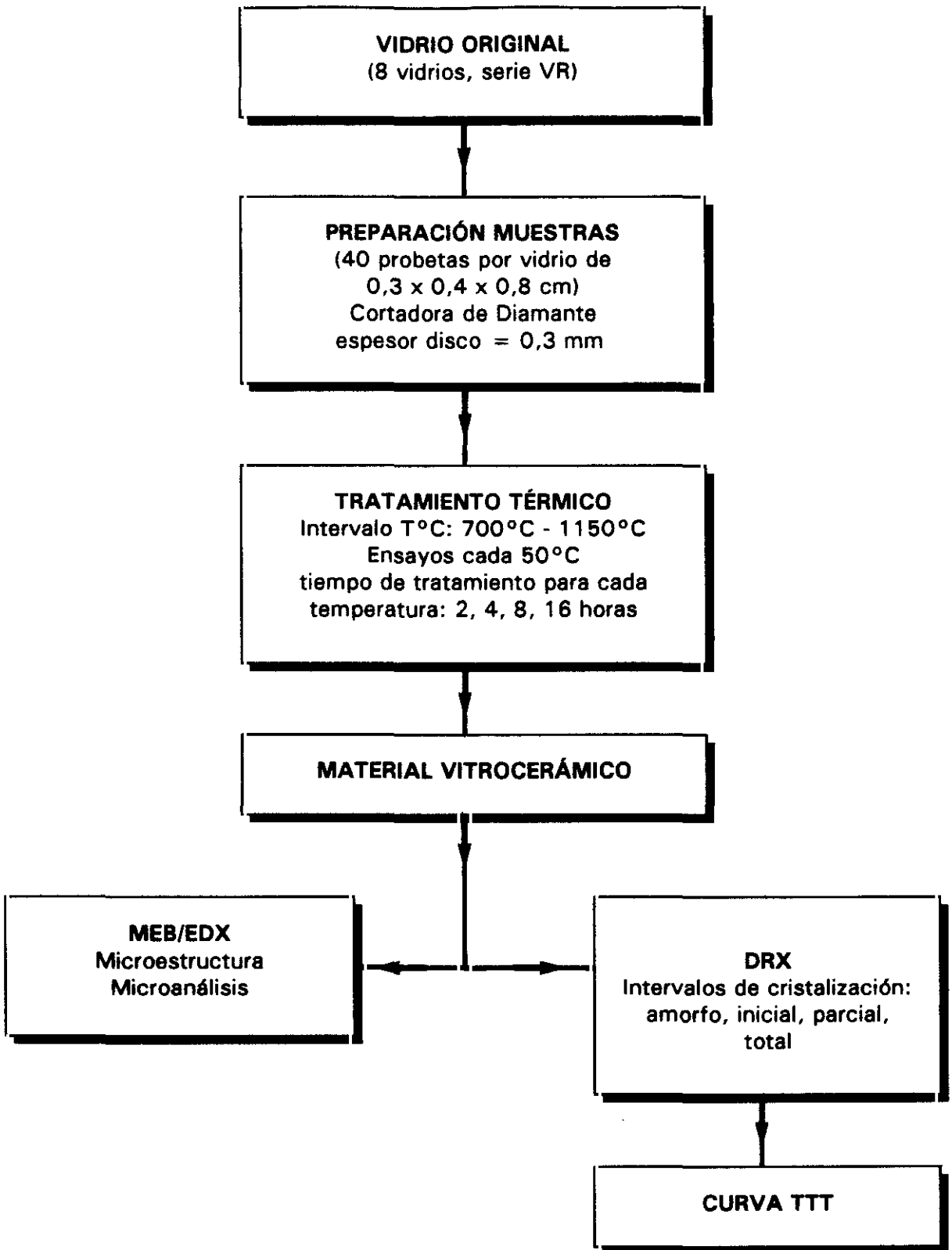


Fig. 47.- Diagrama de flujo que explica el proceso seguido en la obtención de las curvas TTT.



Los resultados obtenidos se muestran en la *Fig. 48*, donde se dan las curvas TTT correspondientes a cada muestra. La línea continua que aparece en las curvas TTT, marca el límite establecido entre los tratamientos en los que, según DRX, se tienen materiales amorfos (○) o con una cristalización incipiente (Δ) y los tratamientos a partir de los cuales ya se consiguen materiales altamente cristalinos (cristalización parcial □ y cristalización total ■). Como puede verse en dichas curvas, todos los vidrios originales sometidos a tratamientos térmicos TTT, presentan un amplio intervalo de cristalización.

El vidrio VRGC19, del cual no se ha representado su curva TTT, no presenta signos de cristalización apreciable por DRX en ningún intervalo térmico ensayado. Este vidrio, sólo da lugar a efectos superficiales brillantes e iridiscentes de tipo aventurina, (*RINCÓN et al, 1989*), cuando se llevan a cabo ensayos TTT en el intervalo térmico de 700°C - 1150°C.

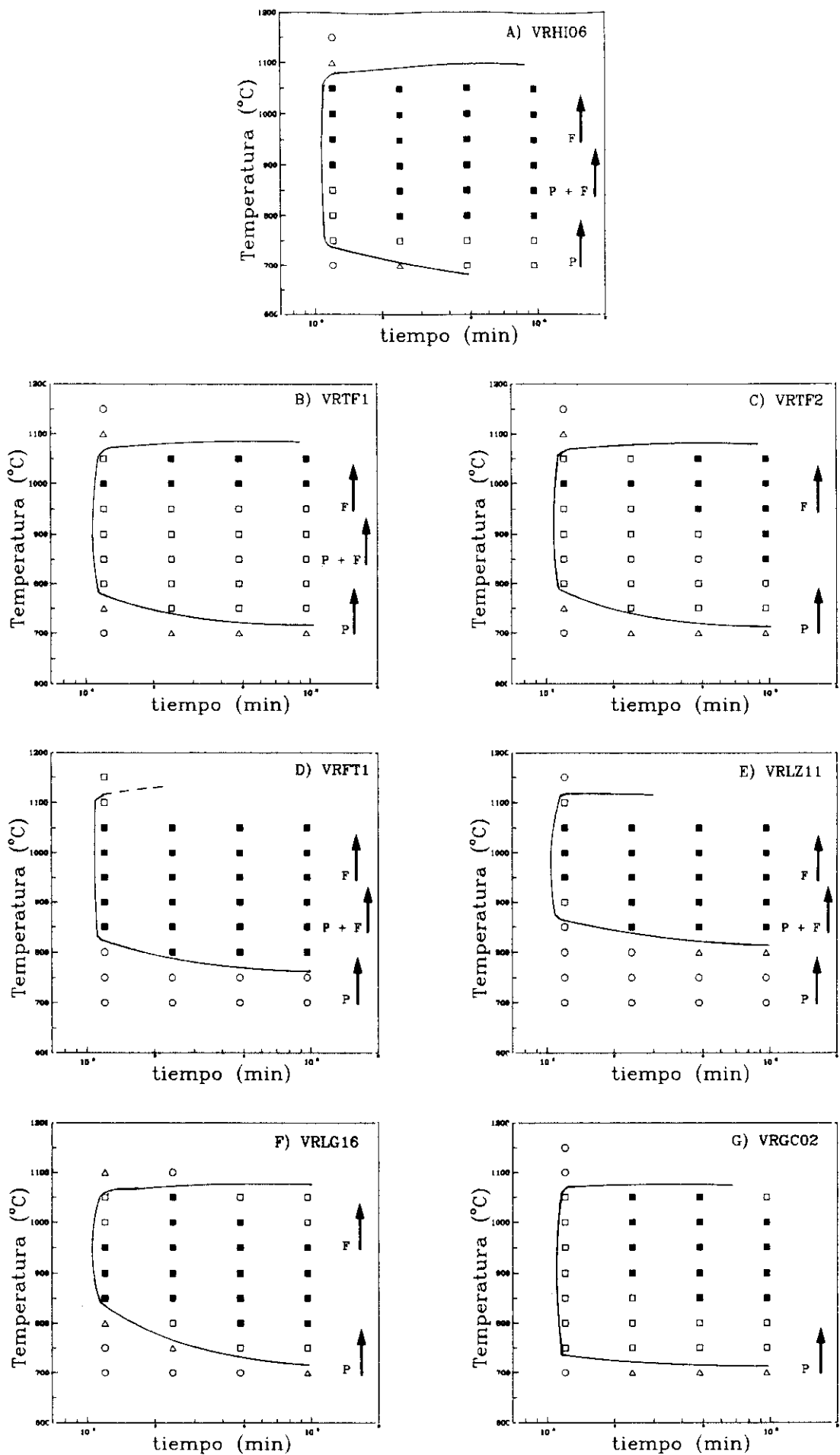
Los materiales vitrocerámicos y/o los vidrios parcialmente cristalizados obtenidos después de los tratamientos TTT muestran, en general, una elevada cristalinidad en los cuales las fases principales son piroxenos, feldespatos y magnetitas. Todos ellos, presentan un amplio intervalo de cristalización entre los 700°C - 1100°C y desde las 2 a las 16 horas de tratamiento térmico.

Los piroxenos constituyen la fase mayoritaria en todos los intervalos TTT ensayados para la mayoría de las muestras. Los feldespatos aparecen como una fase secundaria, la cual empieza a cristalizar, generalmente, a temperaturas cercanas a los 1000°C, siendo la fase mayoritaria en los vidrios VRTF1, VRTF2 y VRLG16 en estos intervalos. Sin embargo el comportamiento TTT es diferente para cada tipo de vidrio, aunque pueden establecerse pautas o tendencias similares entre los distintos grupos considerados.

Los criterios que han servido para establecer en cada vidrio sus distintos intervalos de cristalización han sido: 1) tomar como intervalo de cristalización total aquel cuyo difractograma mostraba un máximo desarrollo de picos de difracción y, 2) determinar cuál de las fases cristalinas desvitrificadas se pudiera considerar como fase mayoritaria.

Así, mientras que en los vidrios VRHI06, VRTF1, VRTF2, VRLG16 y VRGC02, se da una pauta evolutiva de la cristalización *paso - por - paso* desde el estado vítreo al estado cristalino, (amorfo ⇒ inicial ⇒ parcial ⇒ total), en los vidrios VRFT1 y VRLZ11 la etapa inicial de cristalización apenas es perceptible, dando lugar a una cristalización de volumen desde los 800°C, es decir, que desde bajas temperaturas y cortos tiempos de tratamiento se tiene un material totalmente cristalizado. Otra característica de estos últimos vidrios, de composición más básica, es que no muestran una disminución de las fase cristalinas desvitrificadas a mayores temperaturas, como se ha observado en las muestras anteriores, sino que el desarrollo del crecimiento cristalino de las primeras fases desvitrificadas, piroxenos y óxidos de Fe/Ti, se estabilizan y sólo en intervalos de mayor temperatura y a tiempos más largos, empieza a crecer el feldespato sin disminución aparente de las fases previas.

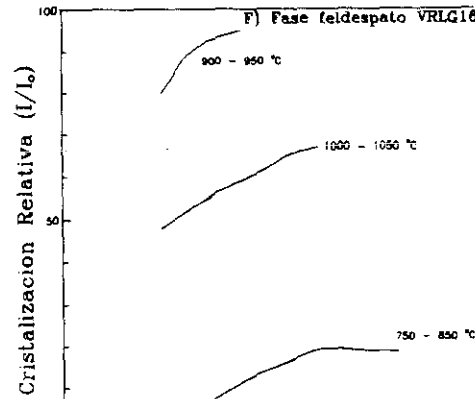
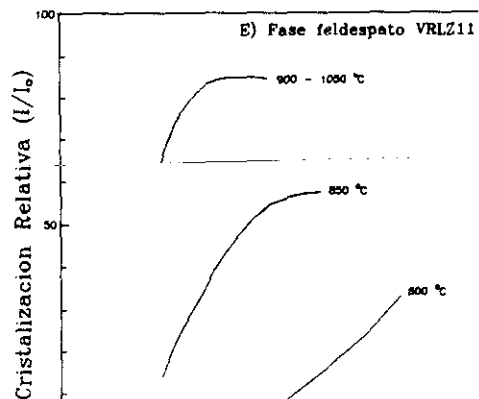
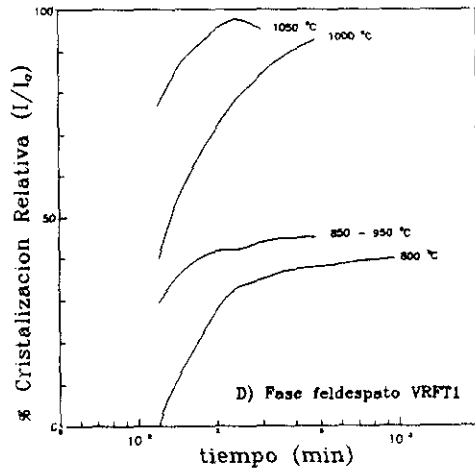
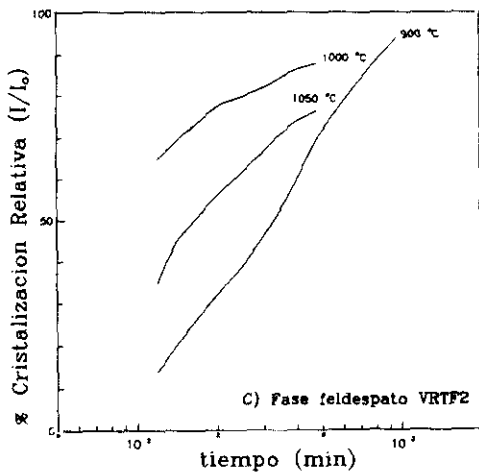
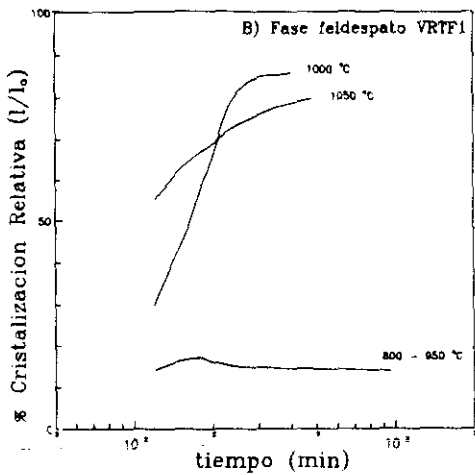
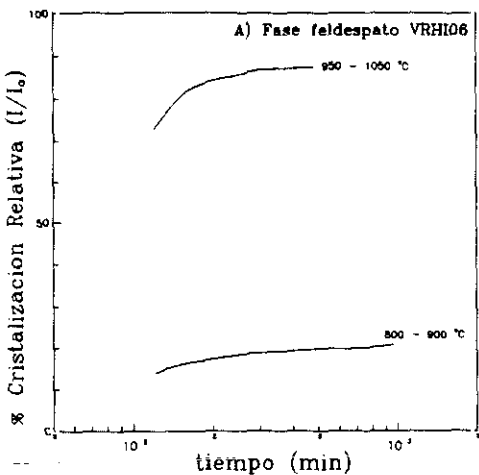
Por otro lado, en los vidrios VRLG16 y VRGC02, aunque como se ha dicho, presentan una evolución *paso - por - paso*, muestran unos intervalos de cristalización total algo más restringidos que el resto, lo cual indica que en estos vidrios, sobre todo en el VRGC02, existe una mayor fracción de volumen de fase vítreo residual y, por lo tanto, serían necesarios tiempos de tratamiento más largos para conseguir una cristalización parcial o total a bajas temperaturas.



**Fig. 48.-** Curvas Transformación - Temperatura - Tiempo determinadas para cada muestra. (○) material amorfo; (Δ) cristalización inicial; (□) cristalización parcial; (■) cristalización total. F = fase feldespato; P = fase piroxeno.

Asimismo, el vidrio VRGC02, según los ensayos TTT llevados a cabo, es el único en el que sólo desvitrifican fases piroxénicas y óxidos de Fe/Ti, mientras que en los demás, a mayores temperaturas o tiempos de tratamientos más largos, llega a cristalizar la fase feldespato.

En los vidrios VRTF1 y VRTF2, los cuales presentan un intervalo de cristalización muy amplio con una pauta evolutiva "normal", no desarrolla una cristalización total hasta



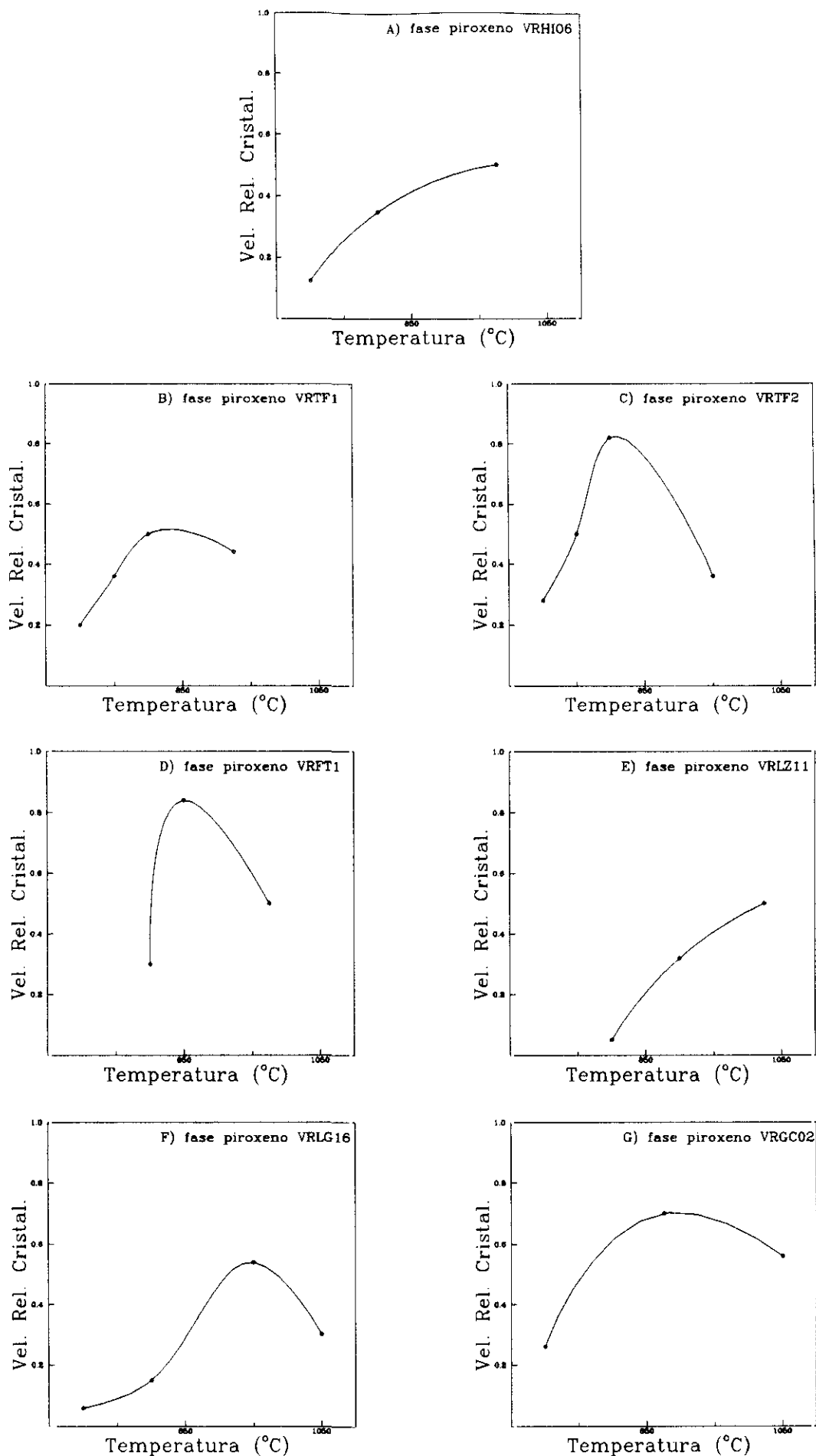


Fig. 51 a).- Curvas de desvitrificación relativa de las muestras estudiadas para la fase piroxeno.

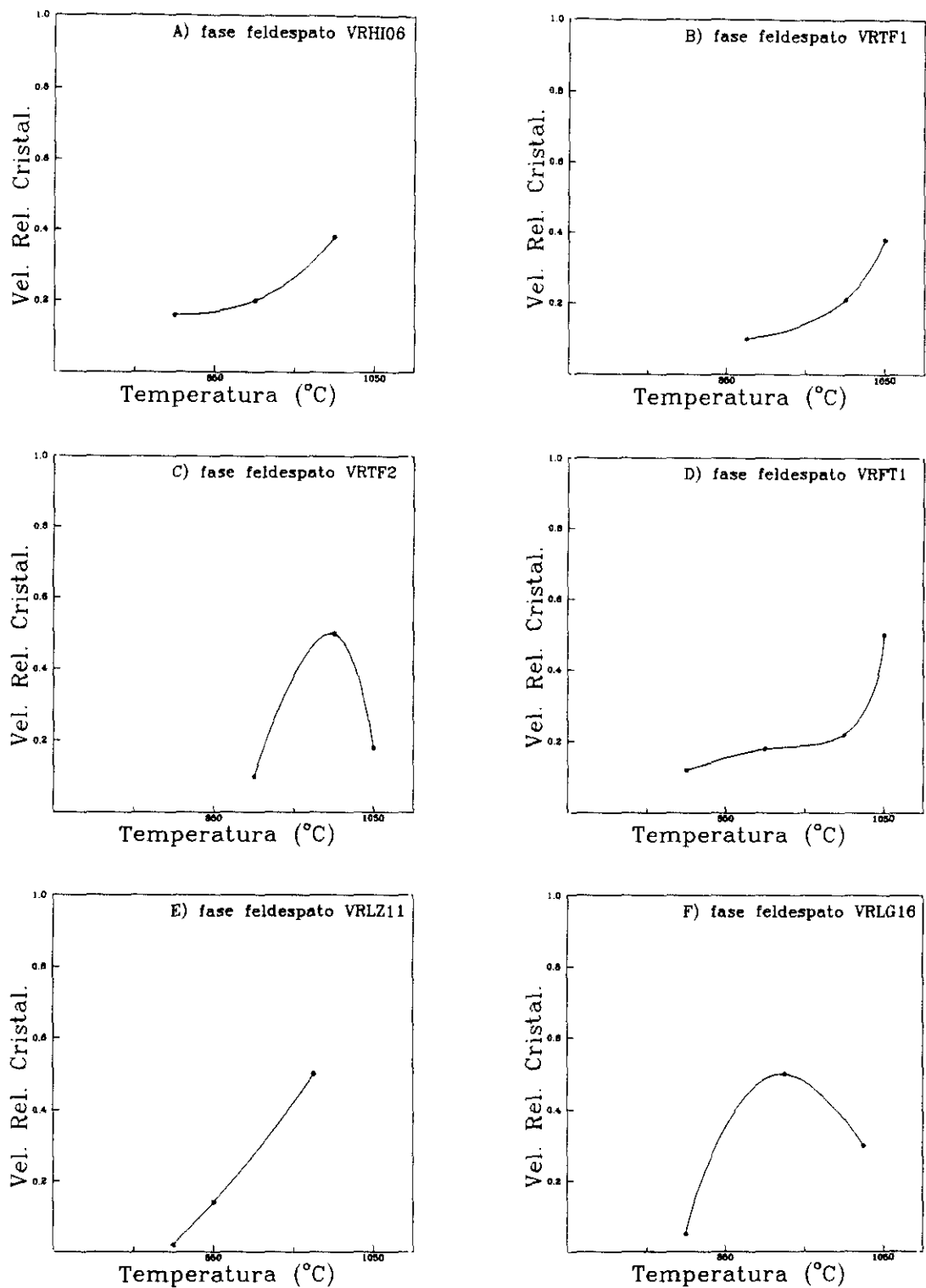


Fig. 51 b).- Curvas de desvitrificación relativa de las muestras estudiadas para la fase feldespato.

Para el estudio microestructural y microanalítico por MEB/EDX, y, dado que en cuanto a su comportamiento, existen los mismos grupos de vidrios que hasta aquí se han considerado, se han seleccionado cuatro de los ocho vidrios ensayados, a saber : VRHI06, VRTF2, VRFT1 y VRLG16.

De estos cuatro vidrios, se han elegido aquellas series de ensayos, en las que para una misma temperatura y distintos tiempos de tratamientos, mejor se han observado las pautas evolutivas de la cristalización a partir del desarrollo y crecimiento de los picos de difracción.

Así pues, para los vidrios VRHI06 y VRLG16 se han elegido los ensayos a 950°C tratados a 2, 4, 8 y 16 horas; para el vidrio VRTF2 se han tomado los ensayos correspondientes a 1000°C y los mismos tiempos y, por último, para el vidrio VRFT1 se ha elegido los ensayos de 800°C, también, para los mismos tiempos de tratamiento.

Microestructuralmente, estos materiales son prácticamente idénticos en cuanto a las morfologías cristalinas de las fases desvitrificadas: pequeños cristales de contrastes más claros con formas más o menos idiomorfas esféricas, aciculares y cúbicas de óxidos de Fe/Ti inmersas en una matriz vítrea en las zonas centrales de las muestras y desarrollo de cristalizaciones dendríticas creciendo desde la superficie hacia el interior, que llegan a cubrir casi por completo el material, después de tiempos largos de tratamiento térmico.

Los crecimientos dendríticos, de composiciones piroxénicas o feldespáticas según cuál sea la fase mayoritaria, se presentan como redes de dendritas más o menos ramificadas y masivas, dependiendo de las muestras y de los tratamientos TTT, y en cuyos frentes de avance siempre existen mayores concentraciones de hierro con respecto a las zonas internas. Estas dendritas, aparentemente idénticas en todos los vidrios, presentan diferentes microtexturas distinguibles a elevados aumentos.

En el vidrio VRHI06, (*Fig. 52*), dan un aspecto masivo constituido por la aglomeración de pequeñísimos cristales de piroxeno dando morfologías en "plumas" o en "cresta". Otras veces, dan morfologías más planas con una composición de naturaleza feldespática.

En los vidrios VRTF2 y VRLG16, (*Figs. 53 y 54*), están constituidas por redes de formas tabulares de composición feldespática, las cuales engloban gran cantidad de pequeños cristales de óxidos de Fe/Ti y piroxenos con hábitos cúbicos, aciculares y prismáticos idiomorfos.

En el vidrio VRFT1, (*Fig. 55*), en el que se obtiene una desvitrificación total a partir de las 4 horas de tratamiento, presenta unos crecimientos típicamente esferulítico - dendríticos o en "espina" de augitas con dominios de cristalización que presentan diferentes orientaciones, dando lugar a microestructuras en "mosaico" las cuales tapizan por completo la muestra.

Aunque en todas las muestras elegidas se producen desvitrificaciones masivas de las fases mayoritarias, se siguen manteniendo las distintas tendencias que se han observado por "vía petrógrfica".

►, (pág. 181).

**Fig. 52.-** Microestructura observada por MEB/EDX del vidrio VRHIO6, correspondiente a los tratamientos TTT de 950°C: 1) tiempo de tratamiento 2 h; 2) tiempo de tratamiento 4 h; 3) tiempo de tratamiento 8 h; 4) tiempo de tratamiento 16 h. Excepto en el último tiempo de tratamiento, donde se observa una microestructura muy homogénea, en las demás micrografías pueden distinguirse dos zonas: una zona central constituida por pequeños cristales más o menos idiomorfos inmersos en una matriz vítrea y, otra zona donde puede verse el frente de avance del crecimiento dendrítico con morfologías en "plumas" o en "cresta". Obsérvese, que en los tratamientos sucesivos no se aprecia un crecimiento en el tamaño de los cristales sino una mayor cantidad de cristales, que llega a cubrir toda la muestra, (4).

►►, (pág. 183).

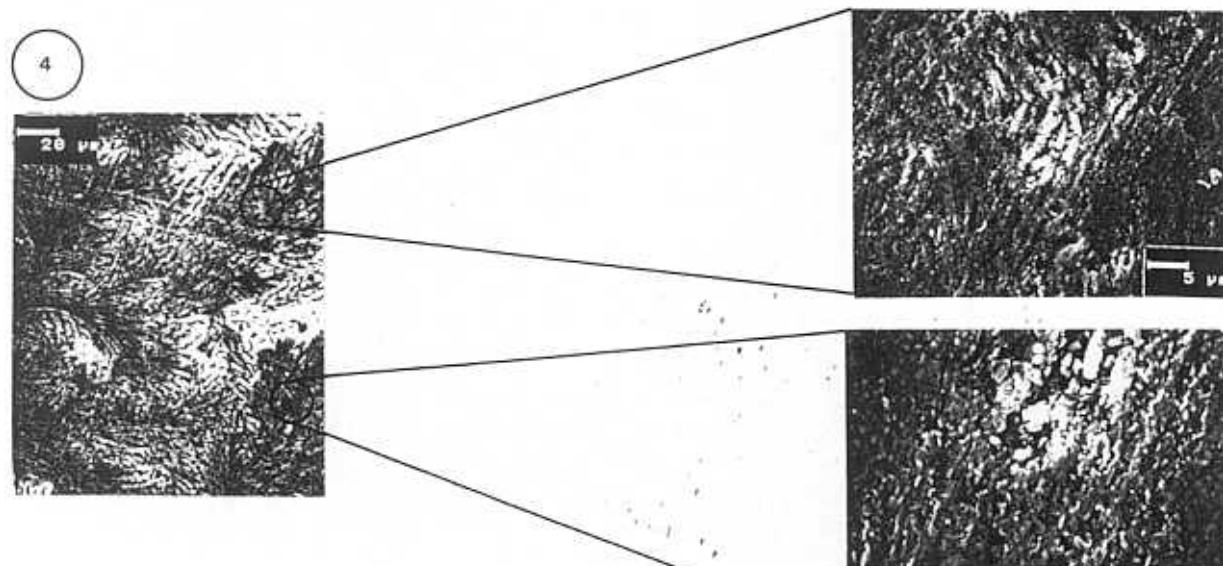
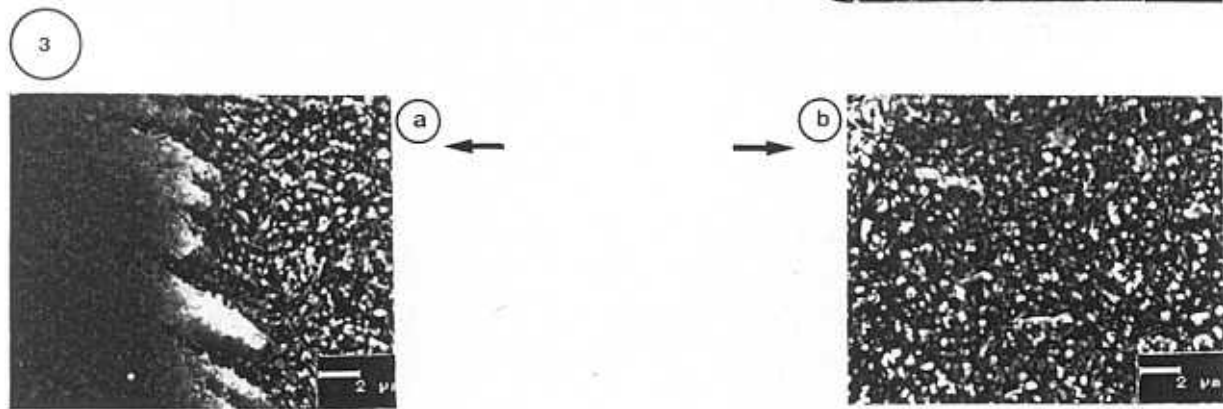
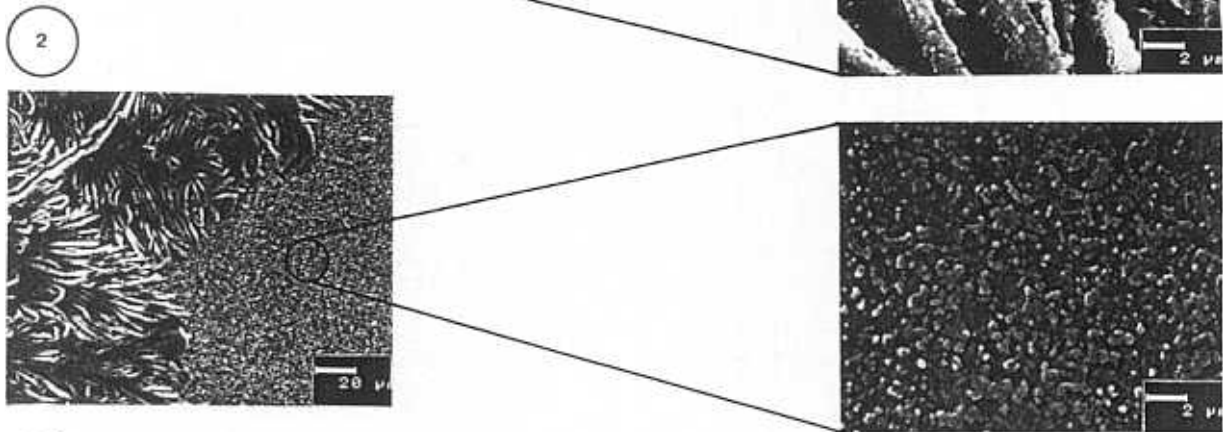
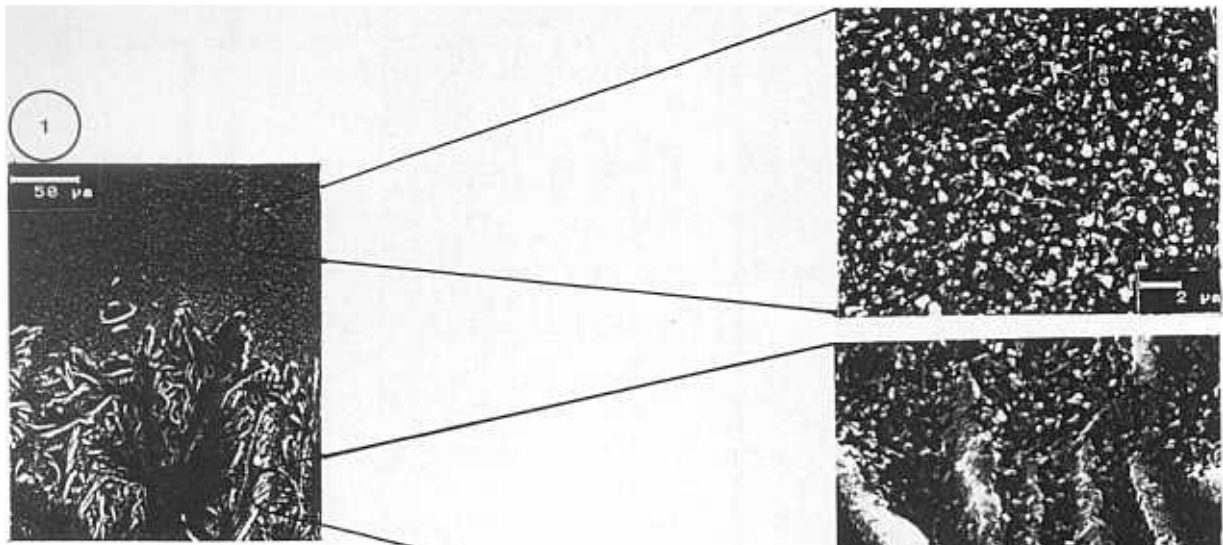
**Fig. 53.-** Microestructura observada por MEB/EDX del vidrio VRTF2, correspondiente a los tratamientos TTT de 1000°C: 1) tiempo de tratamiento 2 h; 2) tiempo de tratamiento 4 h; 3) tiempo de tratamiento 8 h; 4) tiempo de tratamiento 16 h. Las redes de cristales tabulares que forman el avance de crecimiento son, fundamentalmente de composición feldespática. Desde tiempos cortos de tratamiento se observa un alto grado de cristalización. Se puede apreciar cierto crecimiento del tamaño de los cristales, aunque la cristalización está bastante estabilizada y sólo a tiempos largos de tratamiento aumenta el porcentaje de fase vítrea, (4).

►►►, (pág. 185).

**Fig. 54 .-** Microestructura observada por MEB/EDX del vidrio VRLG16, correspondiente a los tratamientos TTT de 950°C: 1) tiempo de tratamiento 2 h; 2) tiempo de tratamiento 4 h; 3) tiempo de tratamiento 8 h; 4) tiempo de tratamiento 16 h. La microestructura desarrollada es muy semejante a la muestra VRTF2, redes de formas tabulares que corresponden, principalmente, a composiciones feldespáticas. Presenta un contenido relativamente mayor de fase vítrea en todos los tiempos de tratamiento. También, es en la que se observa de forma más clara que existe un crecimiento en el tamaño de los cristales con el tiempo de tratamiento.

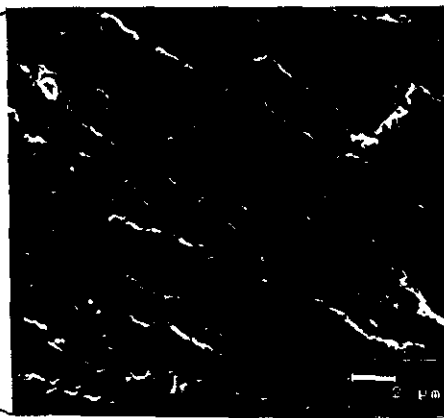
►►►►, (pág. 187).

**Fig. 55.-** Microestructura observada por MEB/EDX del vidrio VRFT1, correspondiente a los tratamientos de 800°C: 1) tiempo de tratamiento 4 h; 2) tiempo de tratamiento 8 h; 3) tiempo de tratamiento 16 h. Microestructura en "mosaico" de crecimientos esferulítico - dendríticos de composición augítica. En esta muestra, se pasa de un material prácticamente vítreo a 800°C / 2h, a un material totalmente cristalizado a las 4 h de tratamiento, manteniéndose la cristalización estabilizada durante los posteriores tratamientos, (1, 2, 3). Sólo se aprecia cierto vidriado de los cristales después de 16 h, (3 b).

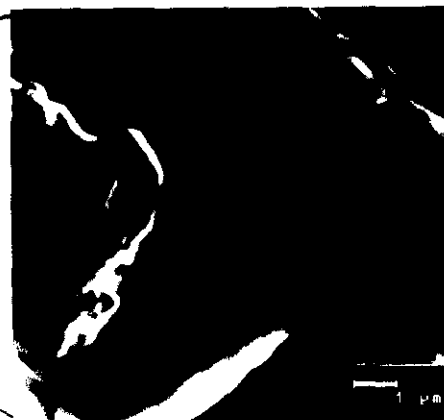




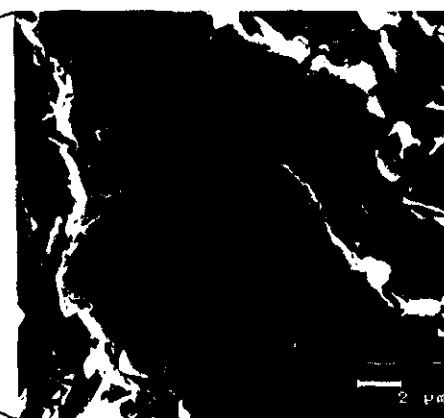
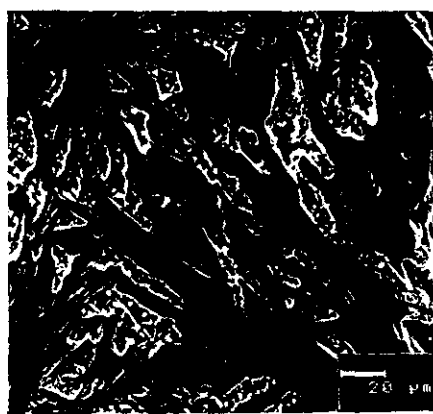
1



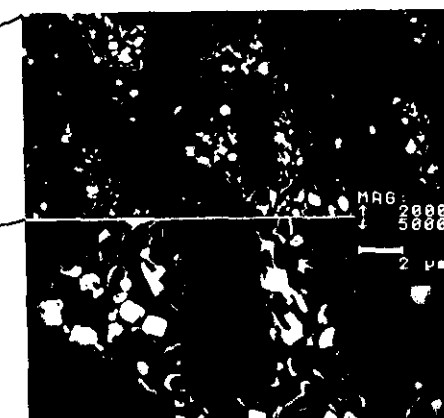
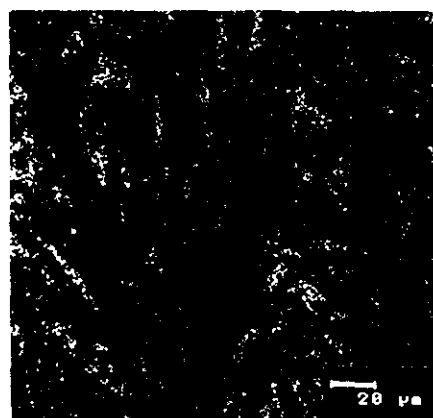
2



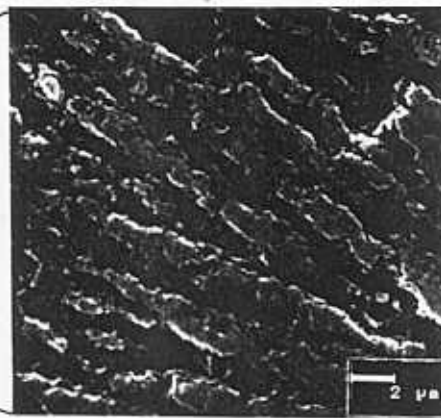
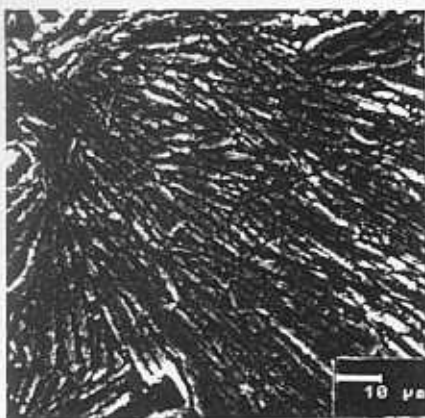
3



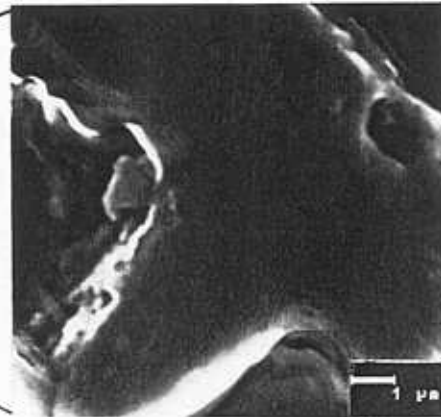
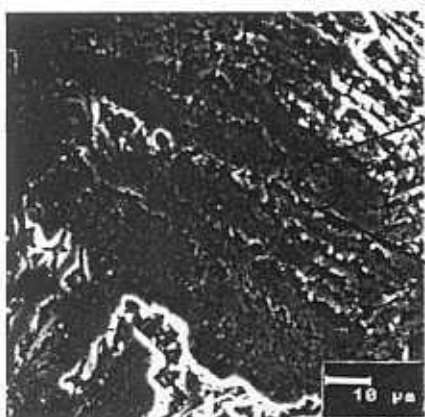
4



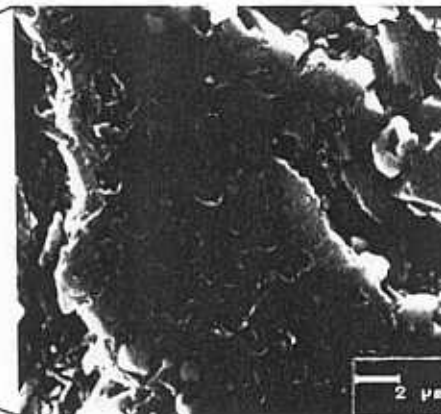
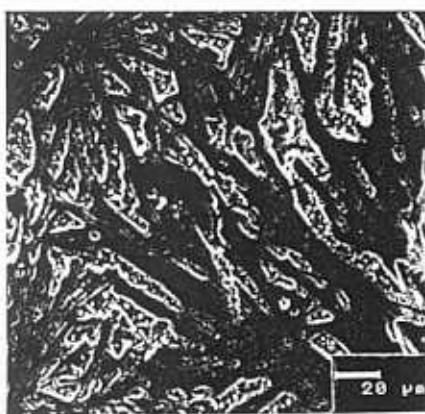
1



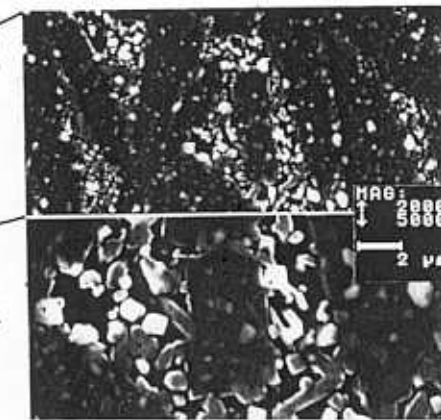
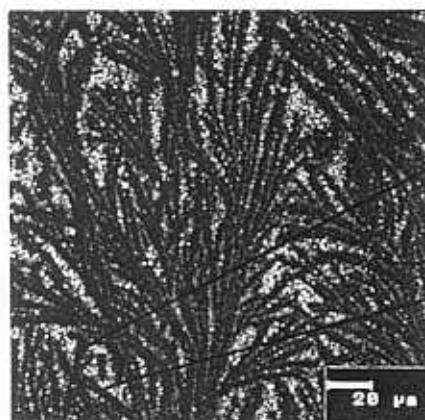
2



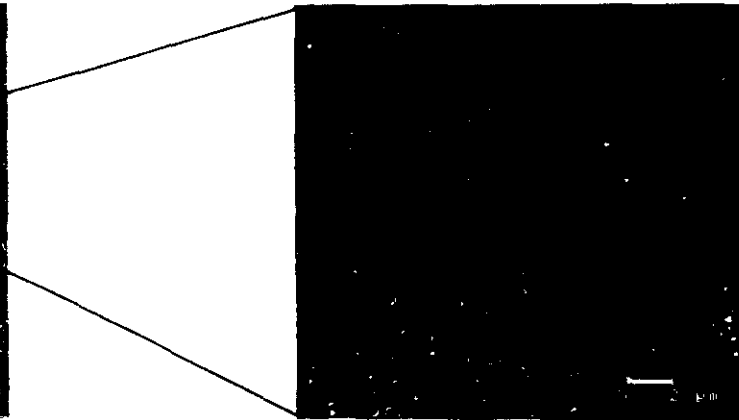
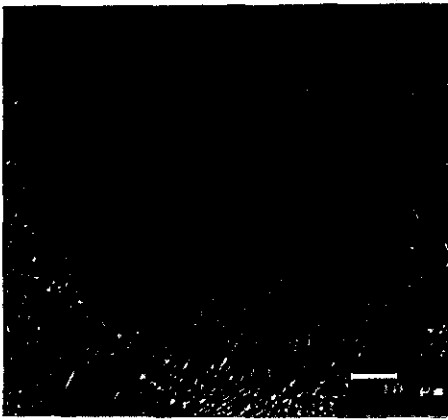
3



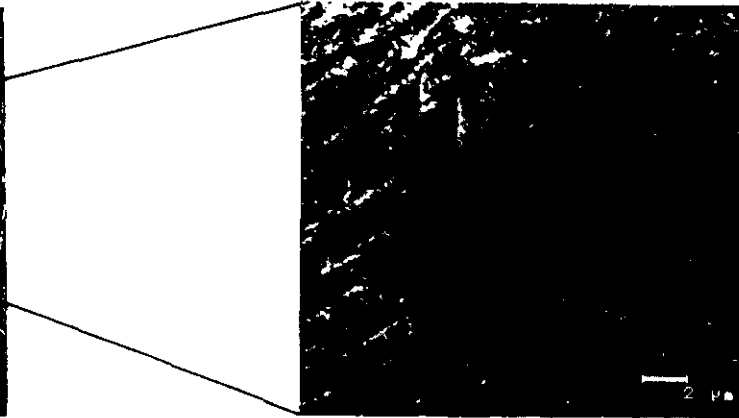
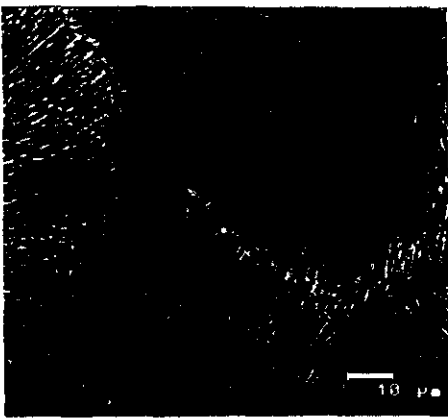
4



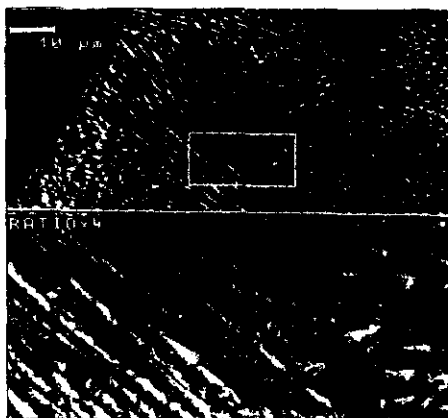
1



2

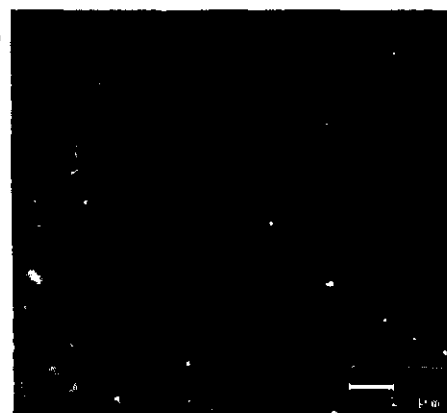


3

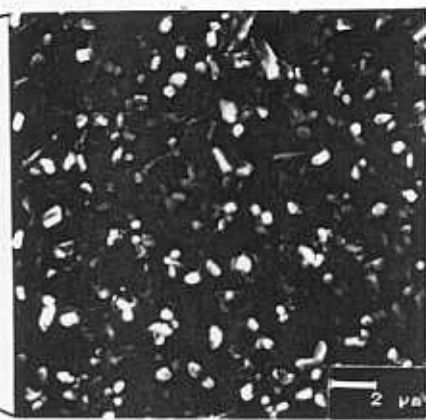
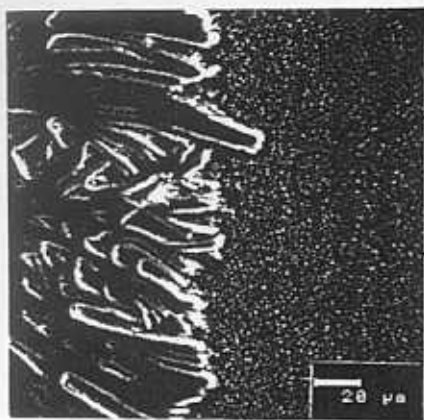


a

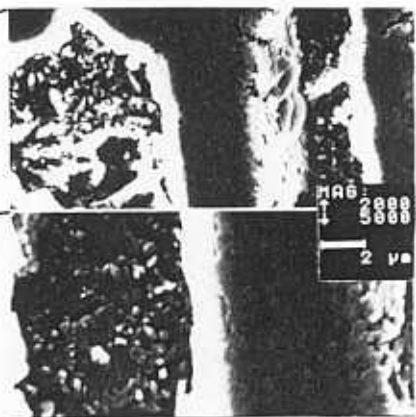
b



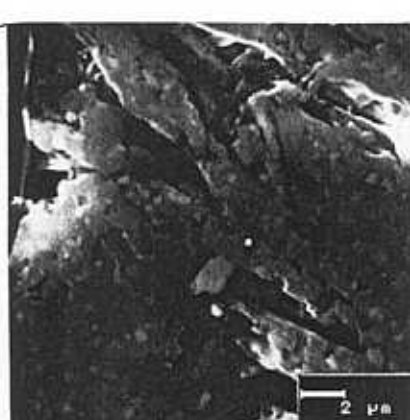
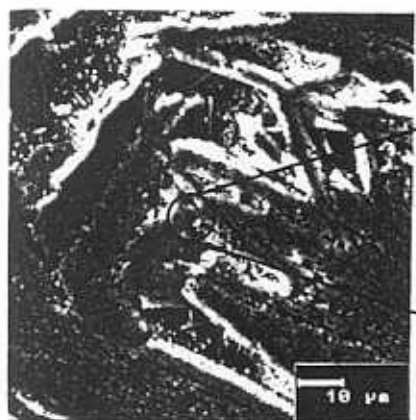
1



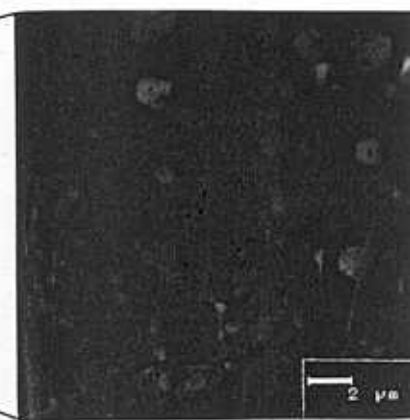
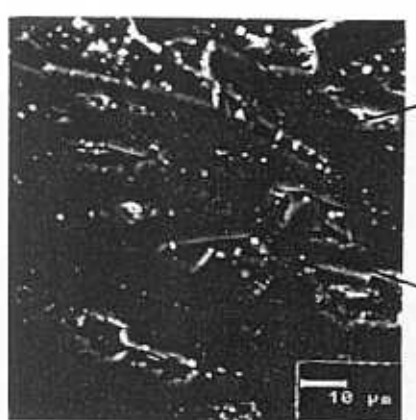
2



3

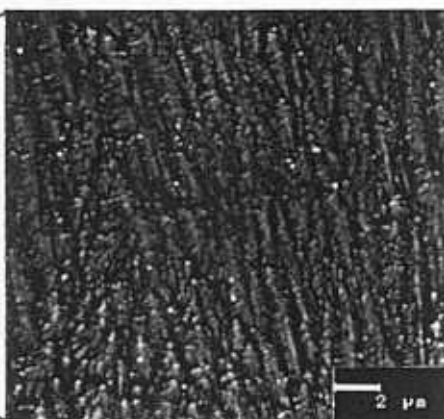
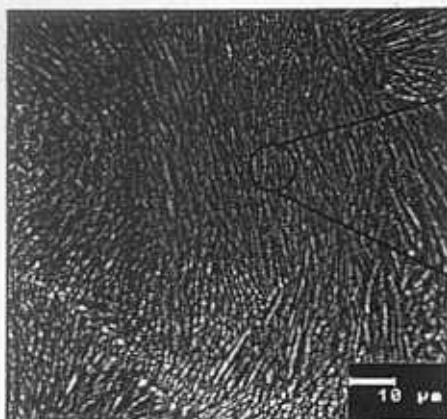


4

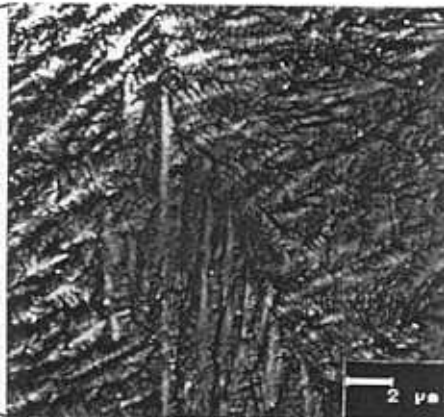
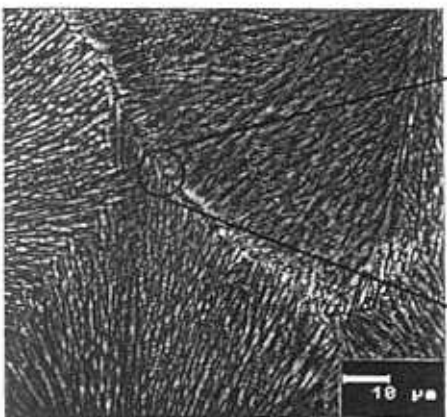




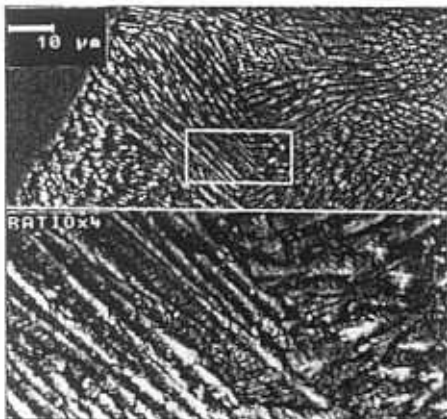
1



2

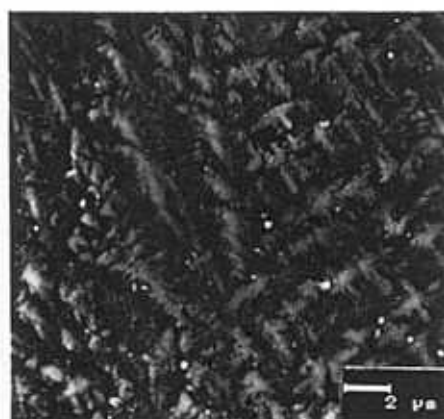


3



a

b



Así, el vidrio VRLG16 es el que presenta, comparativamente, un mayor contenido de fase vítrea, si bien en estos tratamientos se produce una desvitrificación mucho más masiva que en los ensayos por "vía petrúrgica". Al ser un vidrio con una relativa menor tendencia a la desvitrificación va a permitir, al mismo tiempo, que las fases cristalinas que desvitrifican puedan desarrollarse mejor y alcanzar tamaños relativamente mayores en comparación con los otros vidrios, en los cuales lo que realmente se produce no es un aumento del tamaño de los cristales sino una mayor cantidad de ellos.

En el caso opuesto, se encuentra el vidrio VRFT1, en el que se produce una desvitrificación total desde tiempos cortos de tratamiento, manteniéndose la cristalización estabilizada durante los posteriores tratamientos TTT.

Las determinaciones microanalíticas por EDX demuestran, que los materiales vitrocerámicos obtenidos por los diferentes tratamientos TTT para cada vidrio mantienen un quimismo muy homogéneo.

En las TABLAS XIV, XV y XVI, se muestran los microanálisis promedios de las muestras elegidas. Observando los resultados y comparando los sucesivos tiempos de tratamiento en cada muestra, se concluye que la composición química permanece muy estable en todas ellas e incluso no se desvían mucho de la composición global de los vidrios originales de partida, (ver TABLA IV, apartado III.1).

**TABLA XIV.- MICROANÁLISIS MEB/EDX PROMEDIO DE LOS MATERIALES VITROCERÁMICOS POR TRATAMIENTOS TTT. MUESTRA VRH106.**

ANÁLISIS	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	47,9	50,2	47,3	48,6	49,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,4	18,0	15,3	15,3	16,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3<sub>tu</sub></sub>	13,1	10,7	13,9	13,9	11,7
MnO	-	0,2	0,2	0,1	0,2
MgO	3,4	3,2	3,3	3,4	3,2
CaO	11,8	11,4	11,6	11,7	12,0
Na <sub>2</sub> O	2,0	1,9	1,8	1,8	1,8
K <sub>2</sub> O	2,0	1,2	1,8	2,4	1,7
TiO <sub>2</sub>	4,4	3,3	4,7	4,9	3,8

1.- Análisis promedio, tratamiento VRH106 950°C/2h.

2.- Análisis promedio en dendrita, tratamiento VRH106 950°C/2h.

3.- Análisis promedio, tratamiento VRH106 950°C/4h.

4.- Análisis promedio, tratamiento VRH106 950°C/8h.

5.- Análisis promedio, tratamiento VRH106 950°C/16h.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3<sub>tu</sub></sub> = hierro total (FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), expresado como óxido férrico.

Dado el carácter masivo de las desvitrificaciones y el tamaño cristalino obtenido, los microanálisis promedio son indicativos, no sólo del quimismo total sino también de la composición mineralógica de cada muestra. También, guardan relación directa con las diferencias microtexturales que se han observado por MEB, sobre todo en cuanto a las morfologías de los crecimientos dendríticos.

**TABLA XV.- MICROANÁLISIS MEB/EDX PROMEDIO DE LOS MATERIALES VITROCERÁMICOS POR TRATAMIENTOS TTT. MUESTRA VRTF2.**

ANÁLISIS	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO <sub>2</sub>	47,6	48,3	51,2	52,8	48,3	47,4	50,6	45,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,6	19,7	24,3	23,4	22,0	20,7	19,5	13,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3(t)</sub>	7,9	8,7	4,7	4,0	7,6	7,3	6,3	11,5
MnO	0,2	0,2	-	0,1	0,3	0,2	0,1	-
MgO	4,9	4,4	2,6	2,8	4,9	4,4	4,8	7,6
CaO	11,2	10,7	9,6	9,1	7,2	11,5	9,9	9,8
Na <sub>2</sub> O	4,6	4,0	4,7	5,3	5,8	4,5	4,6	3,3
K <sub>2</sub> O	0,8	0,9	1,0	0,9	0,8	0,9	1,7	3,3
TiO <sub>2</sub>	3,1	3,0	1,9	1,7	3,2	2,8	2,4	4,5

6.- Análisis promedio tratamiento VRTF2 1000°C/2h.

7.- Análisis promedio tratamiento VRTF2 1000°C/4h.

8.- Análisis promedio cristales prismáticos dendrita, centro. Tratamiento VRTF2 1000°C/4h.

9.- Análisis promedio cristales prismáticos dendrita, hacia el borde. Tratamiento VRTF2 1000°C/4h.

10.- Análisis promedio cristales prismáticos dendrita, borde de grano. Tratamiento VRTF2 1000°C/4h.

11.- Análisis promedio tratamiento VRTF2 1000°C/8h.

12.- Análisis promedio cristales prismáticos fase feldespato, tratamiento VRTF2 1000°C/16h.

13.- Análisis promedio cristales fase piroxeno, tratamiento VRTF2 1000°C/16h.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3(t)</sub> = hierro total (FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), expresado como óxido férrico.

**TABLA XVI.- MICROANÁLISIS MEB/EDX PROMEDIO DE LOS MATERIALES VITROCERÁMICOS POR TRATAMIENTOS TTT. MUESTRAS VRFT1 Y VRLG16.**

ANÁLISIS	14	15	16	17	18	19	20	21
SiO <sub>2</sub>	47,7	46,5	46,3	46,8	51,0	51,8	53,5	52,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,9	11,5	11,7	12,4	20,4	20,1	20,5	20,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3(t)</sub>	13,1	14,3	14,3	13,4	6,5	6,4	6,0	6,7
MnO	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
MgO	6,8	6,8	7,1	7,3	2,9	3,0	2,6	3,1
CaO	14,5	15,2	15,2	14,0	9,3	9,7	8,0	8,4
Na <sub>2</sub> O	1,0	0,3	0,1	0,8	5,6	5,0	5,9	4,8
K <sub>2</sub> O	0,9	0,8	0,9	0,7	1,8	1,7	1,8	1,9
TiO <sub>2</sub>	3,9	4,4	4,6	4,3	2,3	2,1	2,0	2,1

14.- Análisis promedio tratamiento VRFT1 800°C/2h.

15.- Análisis promedio tratamiento VRFT1 800°C/4h.

16.- Análisis promedio tratamiento VRFT1 800°C/8h.

17.- Análisis promedio tratamiento VRFT1 800°C/16h.

18.- Análisis promedio tratamiento VRLG16 950°C/2h.

19.- Análisis promedio tratamiento VRLG16 950°C/4h.

20.- Análisis promedio tratamiento VRLG16 950°C/8h.

21.- Análisis promedio tratamiento VRLG16 950°C/16h.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3(t)</sub> = hierro total (FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), expresado como óxido férrico.

De ahí que en los vidrios VRHI06, (TABLA XIV), y VRFT1 (TABLA XVI), los microanálisis promedios se corresponden con composiciones de tipo piroxénico, dando lugar a las formas esferulítico - dendríticas más típicas.

Mientras que en el vidrio VRHI06 se registra cierta variabilidad química, sobre todo en el centro de los crecimientos dendríticos con contenidos algo más elevados en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en el vidrio VRFT1 no existen, prácticamente, diferencias en sus microanálisis promedios, los cuales están muy cercanos a la composición de piroxenos augíticos.

Algo parecido ocurre en el vidrio VRLG16, (TABLA XVI), donde tampoco se registran variaciones significativas de la composición química entre la matriz y las dendritas, ambas constituidas mayoritariamente por feldespatos.

En el único caso donde existe mayor variación química es en el vidrio VRTF2, (TABLA XV), no porque el quimismo global varíe con el tiempo de tratamiento sino porque aparecen muy claramente definidos los dominios de cristalización de los feldespatos y de los piroxenos. Estos son aún más palpables cuando el vidrio es sometido a tiempos largos, (análisis 12 y 13). Asimismo, los cristales tabulares de feldespato, que forman las dendritas, presentan un fuerte gradiente de composición entre las zonas centrales y los bordes de grano, (análisis 8, 9 y 10).

Como característica general a todas las muestras, cuando los crecimientos dendríticos están bien desarrollados, con presencia de ramificaciones perpendiculares al eje principal, etc..., se detectan variaciones del contenido de hierro desde el eje al extremo de las dendritas.

Este hecho, es típico de este tipo de microestructuras, ya que las cristalizaciones dendríticas y sobre todo las de tipo esferulítico, progresan debido a que los gradientes o difusiones de impurezas o elementos facilitan el crecimiento y desarrollo de ramas o ejes sucesivos de cristalización, (*DOWTY et al, 1982*).

Esta homogeneidad en el quimismo entre las fases mayoritarias, el promedio de los vitrocerámicos y la composición química de los vidrios originales, así como la microestructura a que da lugar la desvitricación masiva y conjunta de las fases mayoritarias, se interpretan como cristalizaciones de tipo eutectoide, (*DAVIS, 1964*).

En trabajos de investigación a partir de composiciones basálticas sintéticas y naturales, similares a estos vidrios, basados en sistemas sencillos (Di - An, Di - An - Fo), y en condiciones experimentales parecidas, se han obtenido comportamientos semejantes, si bien existen ciertas controversias en cuanto a los mecanismos de nucleación y cristalización de estos crecimientos interconectados masivos, (*BERKEBILE et al, 1982*).



### III.3.2.2.- Cinética de la Nucleación y Crecimiento Cristalino

A partir de los resultados anteriores de crecimiento cristalino obtenidos por DRX, se ha procedido a obtener los valores de los parámetros de crecimientos y de energías de activación siguiendo la ecuación de JOHNSON-MEHL-AVRAMI, (JMA), (*FREIMAN et al, 1968*), tal y como se menciona en el Capítulo II. Para ello, se ha representado en primer lugar los valores de  $\log \log (1 / 1 - V_f)$  frente a  $\log t$ , (*Fig. 56*), de acuerdo con la ecuación:

$$\log \log \left( \frac{1}{1 - V_f} \right) = (n+1) \log t + (n+1) \log (gIG^n) \quad [38]$$

La pendiente de las rectas obtenidas corresponde a  $(n + 1)$ , de donde se deducen los valores del parámetro  $n$  de crecimiento cristalino. Análogamente, y usando la expresión:

$$\log t_{V_f} = \left( \frac{Q_I + n Q_G}{(n + 1) R} \right) \cdot \frac{1}{T} + \frac{\log G^n I_n g / \log (1 / 1 - V_f)}{(n + 1)} \quad [39]$$

se han representado los valores de  $\log t$  frente a la inversa de la temperatura de tratamiento térmico para las fracciones de volumen del 50 %, ( $V_f = 0,50$ ), (*Fig. 57*), lo que ha permitido obtener a partir de las pendientes los valores de las energías de activación de la cristalización, ( $E_{act}$ ).

En el caso de la fase feldespática, dado que crece más lentamente, ha sido necesario realizar esta determinación para fracciones de volumen menores, ( $V_f = 0,10 - 0,50$ , según los casos). La TABLA XVII, recoge un resumen de los resultados obtenidos.

Como puede verse, el factor de crecimiento promedio a bajas temperaturas de los feldespatos ( $n = 1,50$ ) es mayor que el de los piroxenos ( $n = 0,88$ ). Dado que el valor de  $n$  para la fase piroxeno es cercano a la unidad puede concluirse que el crecimiento de esta fase es uni - direccional de acuerdo con *FREIMAN et al, 1968*.

El crecimiento del feldespato sería más de tipo bi - dimensional, dando lugar a texturas más planas. Este hecho se corresponde con las observaciones efectuadas por MEB/EDX a lo largo de esta investigación.

A elevadas temperaturas se han obtenido valores de  $n$  anormalmente altos, quizás por la superposición de crecimientos cristalinos de las diferentes fases, acelerándose notablemente el valor de  $n$  para los piroxenos.

Respecto a los valores promedio de  $E_{act}$  de la cristalización, se ha comprobado que en todos los vidrios ensayados, es menor para los piroxenos (57 kcal/mol) que para los feldespatos (80 kcal/mol), lo que concuerda con la mayor presencia de esta segunda fase en los vitrocerámicos obtenidos. Asimismo, también se explica la cristalización mayoritaria de la fase piroxeno a menores temperaturas de tratamientos térmicos.

**TABLA XVII.- VALORES DEL PARÁMETRO  $n$  DE CRECIMIENTO Y DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN, ( $E_{act}$ , a partir de datos de DRX), DE LOS VIDRIOS TRATADOS**

MUESTRA	n			$E_{act}$ (kcal/mol) ( $V_f$ )	
	T°C	px	feld	px	feld
VRHI06	700	0,70	1,78	30 (0,50)	113 (0,20)
VRTF1	700	0,43	1,33	45 (0,50)	57 (0,50)
VRTF2	700	1,10	1,42	42 (0,50)	52 (0,50)
VRFT1	800	1,17	0,54	131 (0,50)	15 (0,30)
VRLZ11	800	0,15	1,52	58 (0,50)	117 (0,30)
VRLG16	750-850	0,11	1,38	55 (0,50)	85 (1,15)
VRGC02	700	0,97	-	36 (0,50)	-
<b>VALORES MEDIOS</b>		<b>0,88</b>	<b>1,50</b>	<b>57</b>	<b>80</b>

( $V_f$ ) = los valores entre paréntesis, corresponden a la fracción de volumen relativa de cristalización a la que se ha calculado la energía de activación.

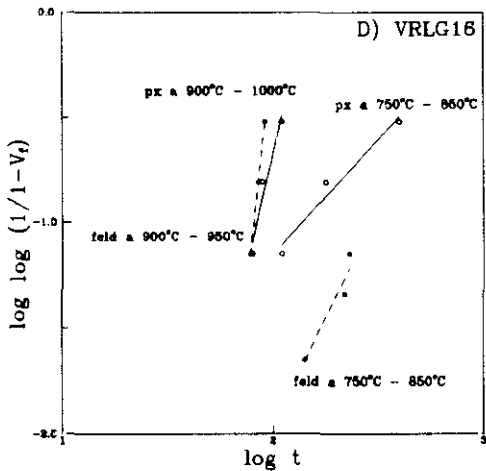
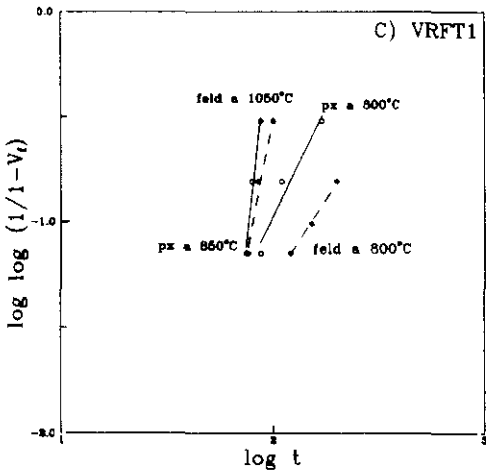
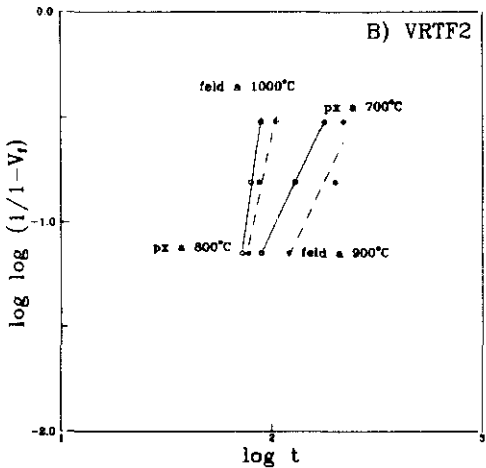
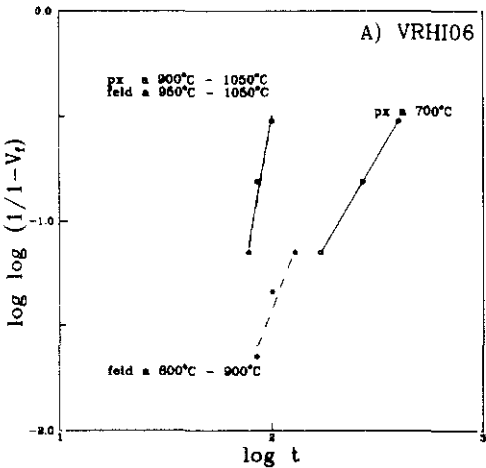


Fig. 56.- Representación del doble  $\log (1 / 1 - V_f)$  frente al  $\log t$ , según la ecuación [38]. Líneas trazos = fase feldespatos; Líneas continuas = fase piroxeno. Las pendientes de las rectas obtenidas, tienen un valor de  $(n + 1)$  de donde se deducen los parámetros  $n$  de crecimiento cristalino. Los valores de  $n$  para cada caso, se expresan en la TABLA XVII.

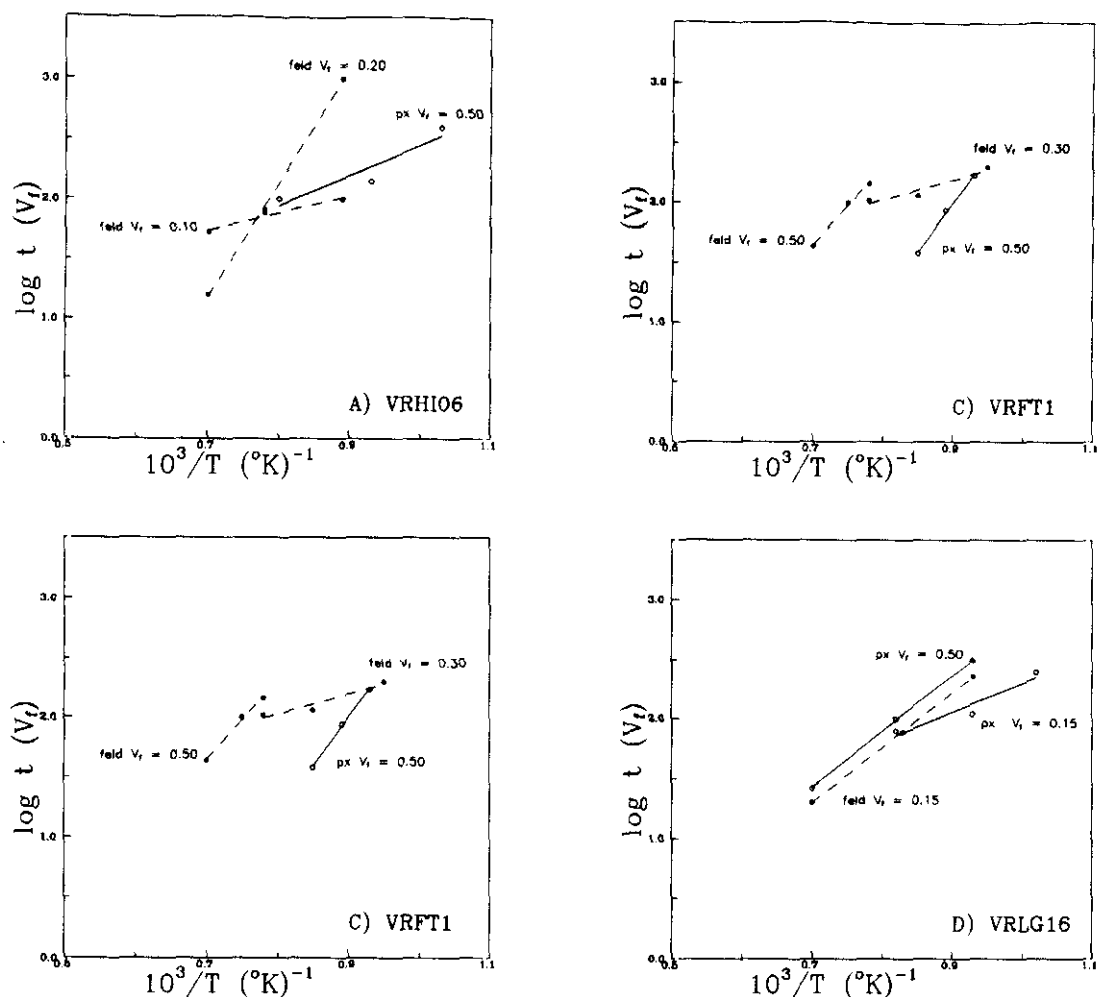


Fig. 57.- Representación, conocidos  $n$  y  $V_t$ , de  $\log t$  frente a la inversa de temperatura de tratamiento térmico, según la ecuación [39], para el cálculo de  $E_{acr}$ . Líneas trazos = fase feldespato; Líneas continuas = fase piroxeno.

### III.3.2.3.- Caracterización microestructural y microanalítica por METB/EDX (STEM/EDX)

Por último, se han seleccionado dos muestras representativas de los materiales vitrocerámicos obtenidos, en los cuales se ha realizado un estudio microestructural y microanalítico por METB/EDX. La preparación de las muestras y los equipos utilizados están explicados en el Cap. II, apartado II.3.3.

Las muestras seleccionadas corresponden a los vidrios VRHI06 y VRFT1. Dentro de ellas, se han elegido tratamientos térmicos TTT iguales, en los dos casos  $950^\circ C/4h$ , en los que existiese un alto grado de cristalización con presencia de todas las fases cristalinas. Mediante las técnicas de microdifracción y microanálisis EDX, incorporados al sistema METB, se han complementado y ratificado los resultados obtenidos por MEB/EDX. Al mismo tiempo, se ha conseguido caracterizar perfectamente todas las fases y se ha visto cómo existe realmente un gradiente de composición en las morfologías dendríticas, responsable del crecimiento y desarrollo de la cristalización.

En la Fig. 58 a - d, se muestra el aspecto microestructural, por METB, de una lámina delgada de la muestra VRFT1, 950°C/4h.

En dichas micrográficas, puede observarse las cristalizaciones dendríticas con crecimientos laterales típicos de las cristalizaciones de piroxenos que constituyen básicamente este material vitrocerámico.

Entre las dendritas, puede verse líneas paralelas que indican maclados de la fase feldespática, (anortita, Fig. 58 b)), y cristales redondeados, muy opacos al haz electrónico, situados al azar sobre los ejes secundarios de las dendritas, (Fig. 58 c) y d)).

Se observan, además, muchas líneas de contraste de campos de tensiones, unos debidos a la propia muestra y otros producidos por el efecto del bombardeo iónico durante la preparación del adelgazamiento.

La Fig. 59 a - b, muestra con más detalle la presencia de cristales redondeados y alargados más o menos opacos situados sobre las cristalizaciones dendríticas. Sobre dichas micrográficas se recogen los diagramas de microdifracción correspondientes en las zonas intersticiales entre las dendritas. Se obtienen diagramas de maclas que se correlacionan con difracciones de la anortita orientadas según el eje de zona [111].

Los microanálisis METB/EDX llevados a cabo sobre cada uno de los cristales, se recogen en la TABLA XVIII, donde se comparan, además, con los análisis obtenidos por MEB/EDX y el correspondiente análisis químico convencional del vidrio original, (ver TABLA IV).

TABLA XVIII.- MICROANÁLISIS, (METB/EDX), DEL VITROCERÁMICO VRFT1, 950°C/4h (\*)

ANÁLISIS	(1)	(2)	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	46,77	47,70	46,28	45,95	44,23	46,77	39,50	50,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,60	11,90	14,60	13,93	16,42	12,40	10,31	14,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3H</sub>	13,16	13,10	17,10	16,30	14,95	16,93	24,34	11,70
MgO	10,27	6,80	4,32	7,97	6,06	7,68	8,54	6,92
CaO	11,02	14,50	10,49	10,57	11,56	11,00	10,02	10,43
Na <sub>2</sub> O	2,06	1,00	3,05	1,15	2,91	0,88	0,99	1,90
K <sub>2</sub> O	0,65	0,90	0,52	0,62	0,60	0,37	0,54	1,20
TiO <sub>2</sub>	3,45	3,90	3,64	3,50	3,46	3,96	5,75	2,64

(1).- Análisis químico del vidrio original, (ver TABLA IV).

(2).- Análisis promedio MEB/EDX vitrocerámico VRFT1.

3.- Cristales redondos, Figs. 58 y 59.

4.- Cristales redondos, mismas Figs.

5.- Cristales alargados, Figs. 58 y 59.

6.- Cristales alargados, mismas Figs.

7.- Crist. romboédricos, mismas Figs.

8.- Fase vítrea, mismas Figs.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3H</sub>.- Expresa contenido total en hierro.

(\*).- Las constantes de CLIFF - LORIMER utilizadas, para 200 kV, han sido:  $k_{AlSi} = 1.28$ ;  $k_{FeSi} = 1.10$ ;  $k_{MgSi} = 1.50$ ;  $k_{CaSi} = 0.78$ ;  $k_{NaSi} = 3.00$ ;  $k_{KSi} = 0.80$ ;  $k_{TiSi} = 0.92$ .; (CLIFF et al, 1975; CARDA et al, 1992).

►, (pág. 197).

*Fig. 58 a - d.- Micrografías de lámina delgada obtenidas por METB/EDX, correspondientes al vitrocerámico VRFT1 950°C/4h. Se aprecia perfectamente las estructuras dendríticas: las zonas más oscuras corresponden a cristalizaciones de piroxenos; las zonas claras intercristalinas corresponden a la fase vítrea, en la cual se detectan cristalizaciones incipientes de feldespato (plagioclasa anortita). Los pequeños cristales opacos que se localizan aleatoriamente corresponden a los óxidos de Fe/Ti, principalmente magnetitas.*

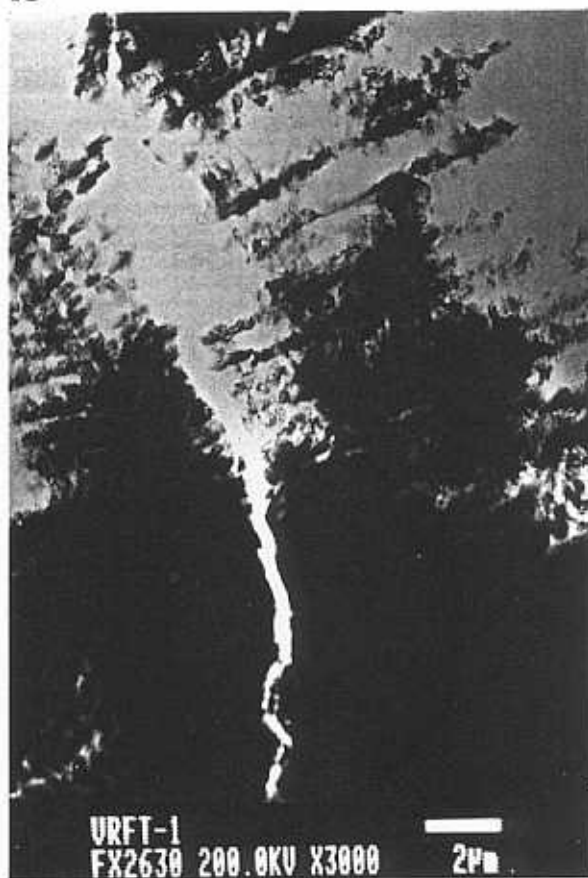
►►, (pág. 199).

*Fig. 59 a - d.- Micrografías de lámina delgada de la misma muestra, donde se aprecian con más detalle las fases desvitrificadas. En las micrografías c) y d), se muestran las microdifracciones correspondientes a la anortita. Esta fase, se localiza en las zonas claras interpiroxénicas (ramas dendríticas) y se distinguen por la aparición de zonas macladas en la fase vítrea, indicando una cristalización incipiente. También, en la micrografía c) se indican los puntos correspondientes a los microanálisis de los gradientes 1 y 2, cuyos resultados se expresan en la TABLA XIX.*

a



b



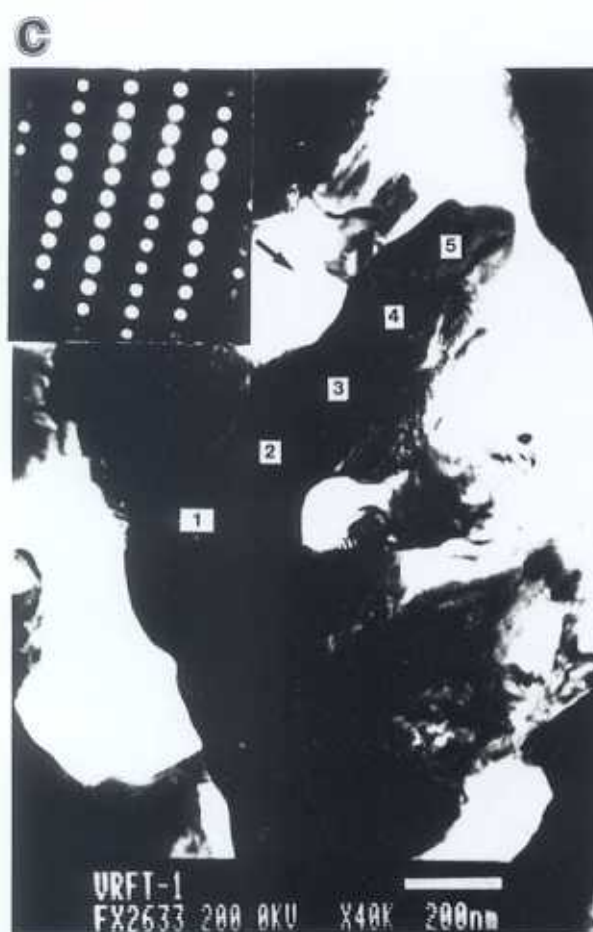
c



d











Con el objeto de determinar los gradientes de composición a lo largo de los crecimientos dendríticos, se han realizado análisis sucesivos, en modo "spot", desde el eje de las dendritas hacia su extremo, con una separación equidistante de  $0.75 \mu\text{m}$  entre los puntos analizados.

La TABLA XIX, recoge los resultados obtenidos indicando la existencia de gradientes de hierro, sodio y aluminio, desde el eje central al extremo de dichas dendritas.

Se confirma, pues, un enriquecimiento de óxidos de hierro en los bordes o frentes de avance de las cristalizaciones, así como un aumento en la concentración de alcalinos y sílice, a veces también aluminio, en las zonas intercristalinas donde se localiza fase vítrea residual.

**TABLA XIX.- MICROANÁLISIS, METB/EDX, DE GRADIENTES DE COMPOSICIÓN EN DENDRITAS, (\*)**

ANÁLISIS	GRADIENTE 1					GRADIENTE 2			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	45,49	47,30	45,77	46,62	48,35	45,73	46,10	45,44	45,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,83	12,66	11,50	10,56	7,76	13,10	13,98	13,22	12,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>tot</sub>	15,86	18,01	18,68	15,79	19,10	16,01	17,64	17,36	18,88
MgO	7,01	5,19	5,34	8,05	8,01	6,94	7,21	7,59	6,94
CaO	13,49	10,39	13,18	12,67	10,14	10,90	10,13	10,36	11,19
Na <sub>2</sub> O	0,79	0,89	0,86	1,75	2,20	2,78	1,16	0,85	0,57
K <sub>2</sub> O	0,72	0,56	0,62	0,42	0,65	0,59	0,49	0,69	0,36
TiO <sub>2</sub>	3,82	5,00	4,06	4,14	3,80	3,95	3,28	4,49	4,06

(\*).- Los análisis 1 y 6 corresponden a los ejes centrales de las dendritas en ambos gradientes. Los análisis 5 y 9 corresponden a los extremos de los crecimientos perpendiculares al eje central. Los análisis 7 y 8 corresponden a puntos simétricos, analizados a ambos lados del eje central en el gradiente 2. El contenido en hierro total también se expresa en forma de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las constantes de CLIFF - LORIMER son las mismas que en la TABLA XVIII.

En las Figs. 60 a) - b) y 61 a - c, se muestran el aspecto microestructural del vitrocerámico VRH106, igualmente en lámina delgada por METB/EDX. Se observan cristales tabulares maclados junto a otros de hábitos hexagonales y cúbicos. Por otro lado, no se aprecia tan claramente en este caso, las estructuras dendríticas o esferulíticas.

Sobre las micrografías de las Figs. 60 y 61, se recogen los diagramas de microdifracción obtenidos para algunos de los cristales. Según estas microdifracciones, se han identificado cristales de anortita, magnetitas y piroxenos de tipo diopsido. Es necesario indicar, que las familias de planos {100} y {010} del diopsido, se han identificado con buen acuerdo respecto a las  $d_{\text{hkl}}$  a que corresponden; sin embargo, las familias de planos {110}, que resultarían de la suma vectorial de los anteriores ({100} + {010} → {110}), no se corresponden bien, dando lugar a un valor de  $d_{\text{hkl}} = 2.79 \text{ \AA}$ , inferior a lo que cabría esperar para el compuesto puro, (diopsido ficha ASTM 11 - 654). Esta discrepancia, es consecuencia, de la existencia de fases en soluciones sólidas en los piroxenos desvitrificados.

►, (pág. 203).

*Fig. 60 a) y b).- Micrografías de lámina delgada obtenidas por METB/EDX, correspondientes al vitrocerámico VRHIO6 950°C/4h. Aunque también dan formas y crecimientos esferulítico - dendríticos, cuando se observan a elevados aumentos por METB, la microestructura que presenta esta muestra, es una cristalización masiva de pequeños cristales aleatoriamente distribuidos. Los cristales más alargados se identifican como anortitas; los que tienen un hábito prismático pero no son tan alargados se corresponden con piroxenos de tipo diopsido y, los pequeños cristales más opacos son óxidos de Fe/Ti, principalmente magnetitas. En la micrografía a), se muestra una microdifracción correspondiente a la fase diopsido.*

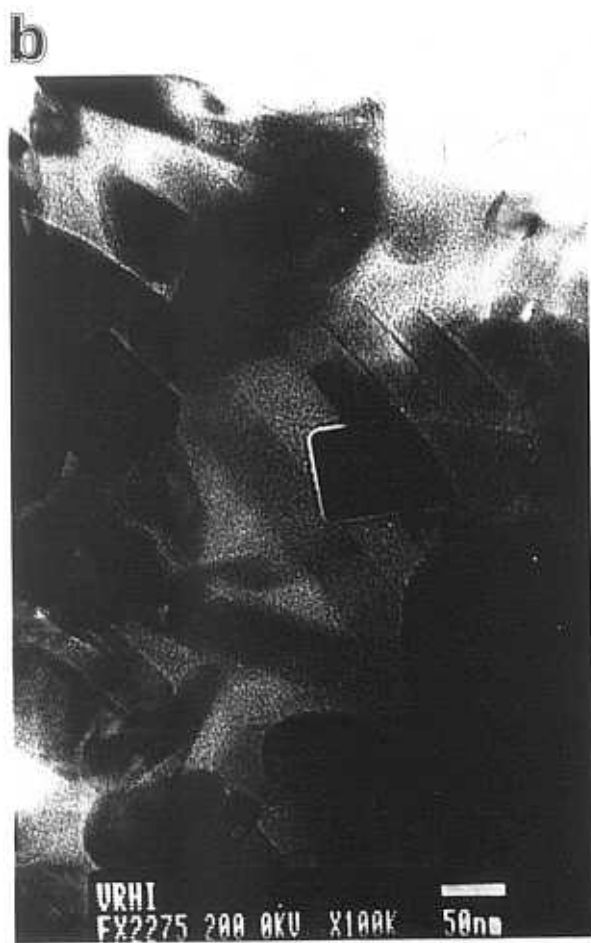
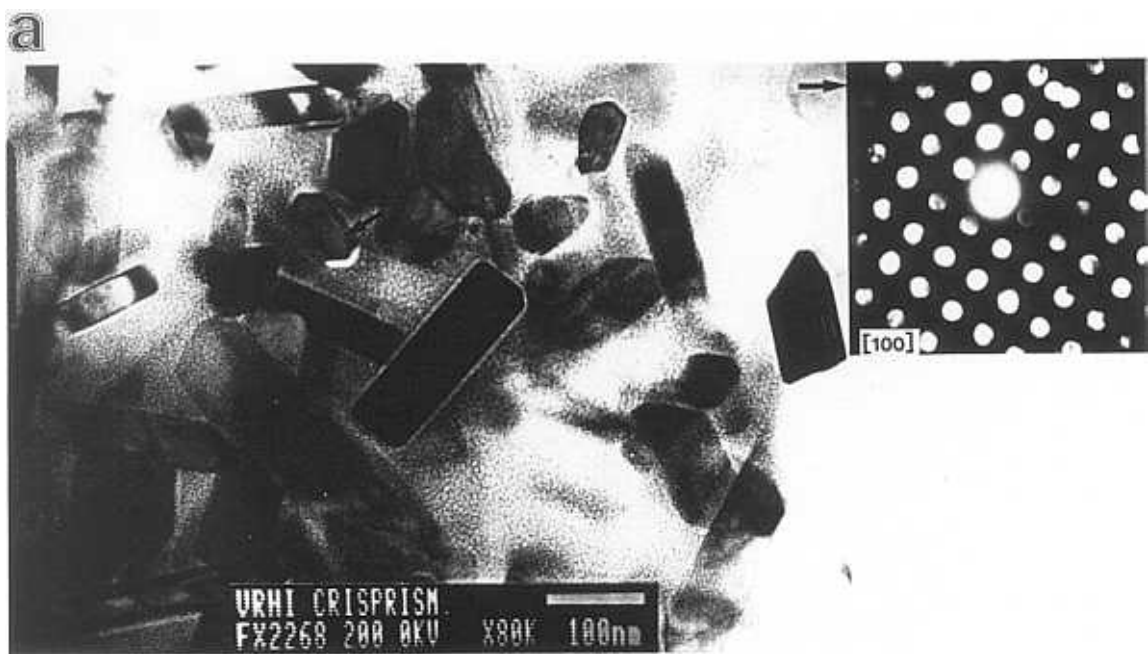
►►, (pág. 205).

*Fig. 61 a - c).- Micrografías de lámina delgada de la misma muestra donde se observa mejor su microestructura. En la micrografía a) se muestra una microdifracción correspondiente a la fase anortita. En la micrografía c) se muestra la microdifracción del cristal opaco hexagonal que aparece en centro de la misma y que corresponde a óxidos de Fe. Los microanálisis de estos cristales se muestran en la TABLA XX.*

a









En la TABLA XX, se recogen los microanálisis por METB/EDX realizados en los diferentes cristales de esta muestra. Igualmente que en el caso anterior, también se incluyen en la TABLA los valores del análisis químico del vidrio original y los obtenidos por MEB/EDX para el mismo tratamiento térmico.

**TABLA XX.- MICROANÁLISIS, METB/EDX, DEL VITROCERÁMICO VRHI06, 950°C/4h (\*)**

ANÁLISIS	(1)	(2)	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	46,43	47,90	44,46	47,79	51,67	45,30	45,13	52,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,63	15,40	17,00	19,00	14,67	18,65	16,15	18,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3(t)</sub>	11,50	13,10	14,76	14,40	12,82	15,25	16,97	9,89
MgO	4,84	3,40	6,42	4,01	2,41	4,09	3,79	3,52
CaO	10,27	11,80	9,25	6,62	11,68	8,43	11,08	9,58
Na <sub>2</sub> O	4,38	2,00	1,67	1,80	0,97	0,85	0,85	0,98
K <sub>2</sub> O	2,01	2,00	1,82	1,72	1,92	2,01	1,60	2,19
TiO <sub>2</sub>	3,93	4,40	4,57	4,65	3,86	5,39	4,42	3,20

(1).- Análisis químico del vidrio original, (ver TABLA IV). 5.- Crist. alarg. área red., Figs. 60 y 61.

(2).- Análisis promedio MEB/EDX vitrocerámico VRHI06. 6.- Cristales hexagonales, mismas Figs.

3.- Cristales alargados spot, Figs. 60 y 61.

7.- Cristales cúbicos, mismas Figs.

4.- Cristales alargados spot, mismas Figs.

8.- Fase vítrea, mismas Figs.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3(t)</sub>.- Expresa contenido total en hierro.

(\*).- Las constantes de CLIFF - LORIMER utilizadas son las mismas que en la TABLA XVIII.

Los análisis correspondientes a los cristales tabulares, son muy variables dependiendo del punto y del cristal analizado. Incluso se observan diferencias analíticas cuando en el mismo cristal, se usa el modo "spot" o el modo de "área reducida" para llevar a cabo el correspondiente microanálisis.

Estas variaciones, pueden ser atribuidas no sólo a la superposición de cristales y fase vítrea, debido a la alta concentración de los mismos, sino también a la presencia de exoluciones en las fases cristalinas feldespáticas y piroxénicas, (CHAMPNESS *et al*, 1976).

Los cristales de hábito cúbico y hexagonal, se caracterizan por presentar mayores contenidos de TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Son semejantes tanto microestructural como microanalíticamente a las magnetitas del vitrocerámico VRFT1.

Asimismo, se recogen datos de la fase vítrea, la cual se caracteriza, como era de esperar, por su mayores contenidos en alcalinos, aluminio y sílice, mientras que está empobrecida en los demás óxidos.



III. 4.- PROPIEDADES MECÁNICAS

Para determinar las propiedades mecánicas y, por tanto, para evaluar las posibles aplicaciones de estos materiales vitrocerámicos, se han tomado los mismos cuatro vidrios que han servido como base al estudio cinético y microestructural.

A partir de sus curvas TTT, se les ha sometido a un tratamiento térmico de nucleación (650°C/2h), y cristalización, (800°C/16h), según se muestra en la Fig. 62. A los materiales vitrocerámicos resultantes de este tratamiento térmico, se les ha denominado con las siglas GCR seguido del nombre correspondiente a cada vidrio original.

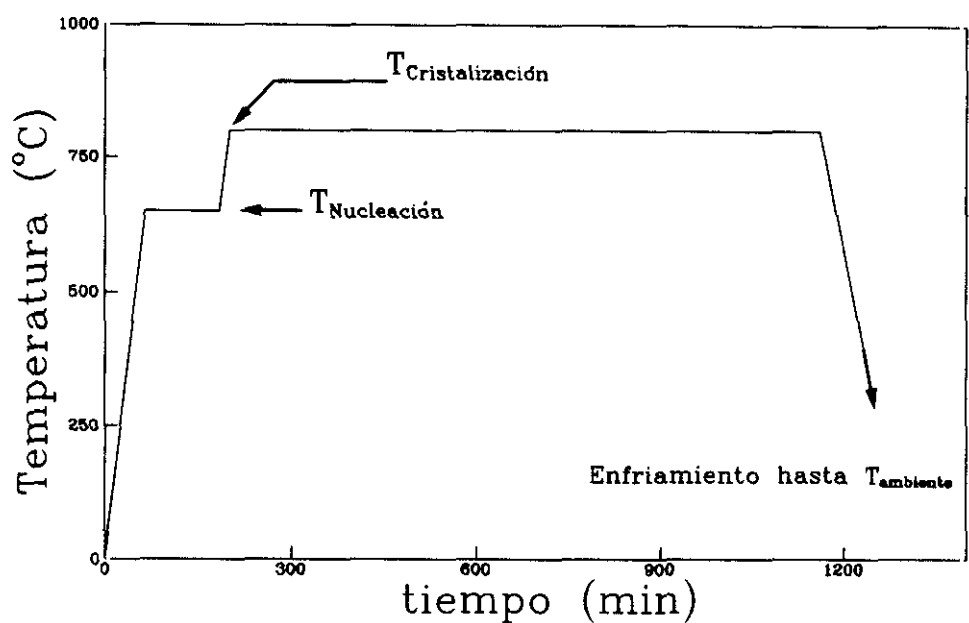


Fig. 62.- Ciclo térmico de nucleación y cristalización ensayado para obtener los materiales GCR

Los difractogramas de DRX y el aspecto microestructural, (MEB), de estos vitrocerámicos se registran en la Fig. 63 a - d.

Están constituidos, fundamentalmente, por intercrecimientos de piroxenos - feldespatos y abundantes cristalizaciones de óxidos de Fe/Ti que cubren todo el material con una fracción de volúmen de fase vítrea residual variable pero muy restringida.

Microestructuralmente, por tanto, son materiales altamente cristalinos, (≈ 90 % de fase cristalina). Al haber sido sometidos a un tratamiento previo de nucleación, la microestructura resultante es estos vittrocerámicos, presenta un aspecto muy homogéneo, donde predominan las morfologías esferulíticas junto con cristales de muy pequeño tamaño, (<< 1 μm), cúbicos y esféricos.

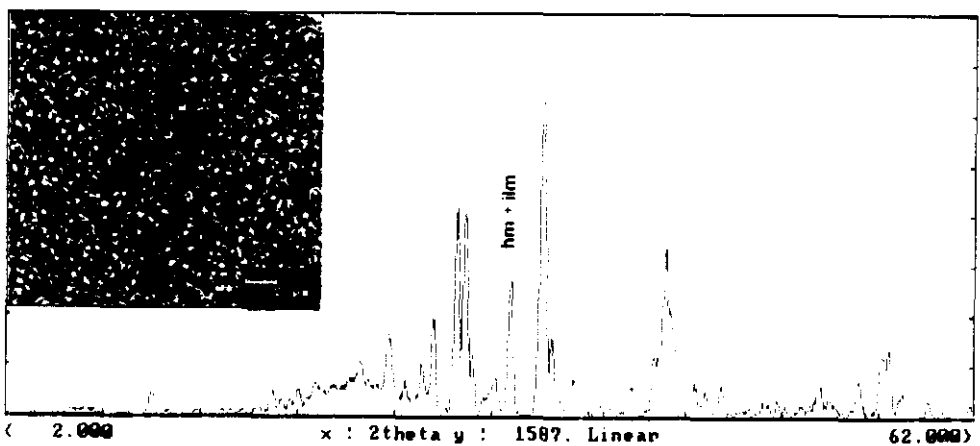
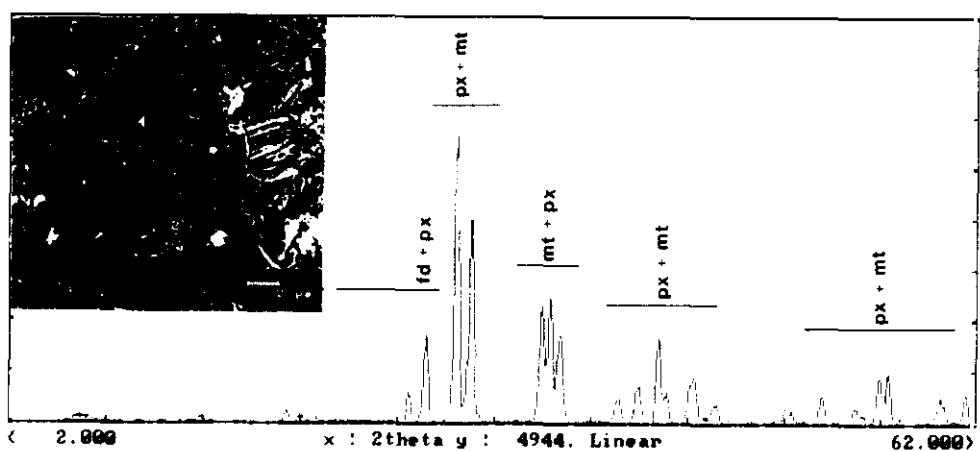
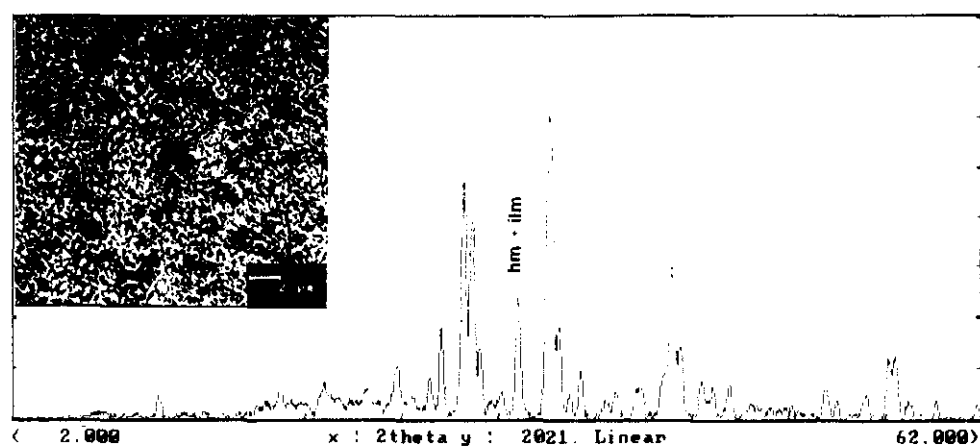
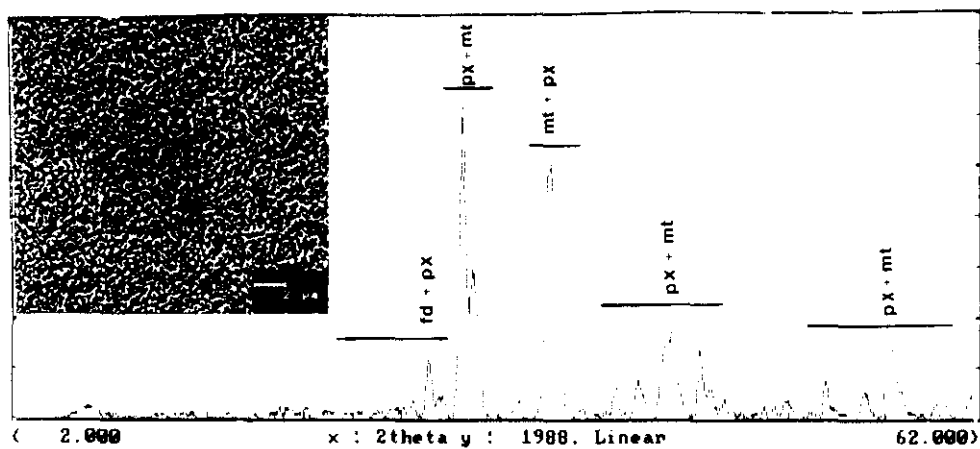


Fig. 63 a - d.- Difractogramas y micrografías MEB de los materiales obtenidos a partir del ciclo térmico de la Fig. 62. Cada material se ha denominado con las siglas GCR seguido del nombre del vidrio



En la muestra GCRFT1, comparativamente, se obtiene una cristalización de tamaño cristalino y morfologías esferulítico - dendríticas más desarrolladas. Como en los ensayos previos, por "vía petráulica" y por "vía vitrocerámica", esta muestra presenta un intervalo de nucleación muy reducido, obteniéndose un material completamente cristalizado desde el inicio del tratamiento térmico. Esta rápida desvitrificación, sin un periodo perceptible de nucleación, es debido a sus altos contenidos en magnesio, comparados con los otras muestras. El magnesio, como el  $\text{Li}^+$ , tiene una elevada intensidad de campo y, portanto actúa como agente favorecedor de la cristalización. De ahí, que este vidrio siempre que se le aplica un tratamiento térmico, cristalice desde un principio. Ya en las curvas TTT, se obtenían los mismos resultados, caracterizándose por su rápida cristalización desde cortos tiempos de tratamiento.

Tanto en las muestras GCR obtenidas como en los vidrios originales respectivos, se han realizado los ensayos correspondientes para determinar la resistencia al desgaste por abrasión, la microdureza,  $H_v$  (microdureza Vickers), y la tenacidad de fractura,  $K_{IC}$ , (o constante crítica de intensidad de tensiones de fractura), según las condiciones experimentales explicadas en el Capítulo II, apartado II.4.

Los resultados de los ensayos de resistencia al desgaste por abrasión se dan en la Fig. 64 a - d, donde se representa la pérdida de peso acumulada frente al nº de vueltas de cada ensayo para cada vidrio original y su vitrocerámico correspondiente, así como para un vitrocerámico comercial, (BASALTIC - 720), sometido al mismo ensayo y bajo las mismas condiciones experimentales.

Por otro lado, en la TABLA XXI, se recogen los datos de las densidades medidas,  $\rho$ , y los resultados obtenidos de  $H_v$  y de  $K_{IC}$  en los vidrios y los vitrocerámicos.

Para el cálculo de la microdureza y la tenacidad, es necesario conocer previamente el módulo de elasticidad o módulo de Young, (E), el cual se ha determinado por métodos aditivos a partir de las composiciones químicas, (a partir de los coeficientes de APPEN, según SCHOLZE, 1969) y, por el método de indentación de punta de diamante Knorr, (MARSHALL et al, 1982).

Los valores promedio, registrados igualmente en la TABLA XXI, varían para los vidrios originales en el intervalo  $E = 69 - 86 \text{ GPa}$  y para los vitrocerámicos  $E = 85 - 146 \text{ GPa}$ , correspondiendo el mayor módulo de Young a la muestra GCRFT1.

En cuanto a los resultados de resistencia al desgaste por abrasión, (Fig. 64 a - d), se observa cómo los vitrocerámicos mejoran de forma considerable respecto al vidrio correspondiente, coincidiendo con la resistencia estimada para el vitrocerámico comercial en la muestra GCRFT1, (Fig. 64 c).

También se concluye, que este mejor comportamiento al desgaste por abrasión, es tanto mejor cuanto mayor es el grado de cristalización del material vitrocerámico o, lo que es lo mismo, cuanto menor sea la fase vítrea residual. De ahí, que los vitrocerámicos GCRFT2 y GCRFT1 den una mejor resistencia al desgaste comparados con los otros dos vitrocerámicos GCRHI06 y GCRLG16, los cuales presentan un relativo mayor porcentaje de fase vítrea.

TABLA XXI.- VALORES DE DENSIDAD,  $\rho$ , MÓDULO DE YOUNG, E, MICRODUREZA,  $H_v$  Y TENACIDAD,  $K_{IC}$ , (\*).

MUESTRA	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	E (GPa)	$H_v$ (GPa)	$K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )
VRHI06	2,8028	85,94	5,44	1,138
VRTF2	2,8008	68,73	6,28	1,066
VRFT1	2,8999	84,93	6,03	1,100
VRLG16	2,6695	70,96	5,16	1,058
GCRHI06	2,9486	85,52	7,54	1,436
GCRTF2	2,9617	120,84	7,77	1,466
GCRFT1	3,0753	146,48	8,66	1,713
GCRLG16	2,7933	85,03	6,62	2,070

(\*).- Los valores de E, se han obtenido por métodos aditivos y por indentación con punta Knoop. Los valores de microdureza y tenacidad, se han obtenido por indentación Vickers, según se explica en el Cap. II.

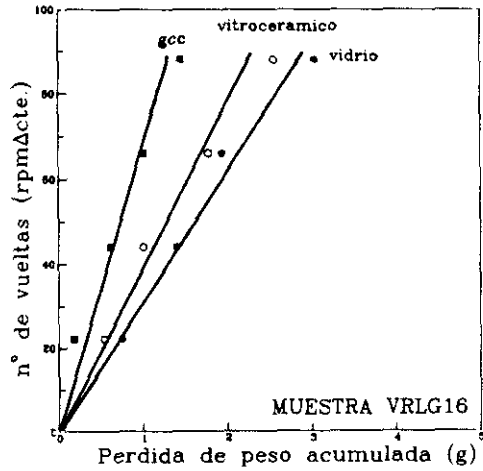
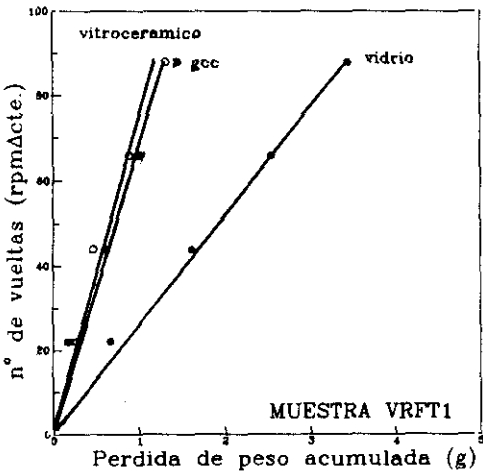
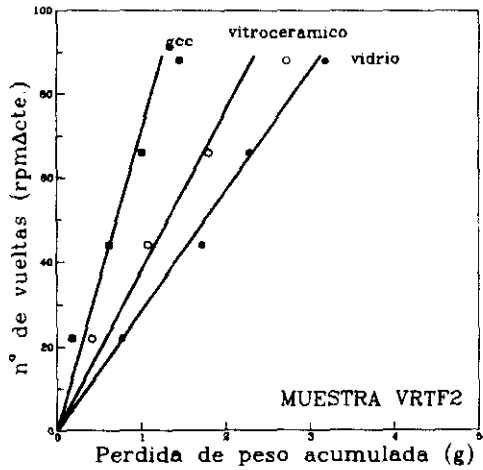
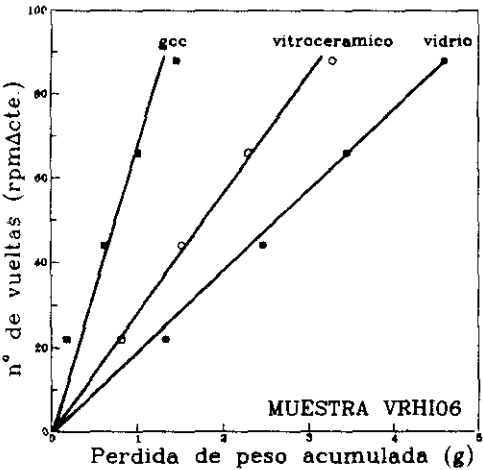


Fig. 64 a - d.- Resistencia al desgaste por abrasión, determinada para los vidrios y los materiales vitrocerámicos obtenidos. (○) vidrios; (●) vitrocerámicos GCR; (■) vitrocerámico comercial.

Los valores que se obtienen de microdureza y tenacidad están en el intervalo de valores habituales tanto para vidrios como para materiales vitrocerámicos convencionales (RINCÓN *et al*, 1985; EVANS *et al*, 1976).

Algunos de estos vidrios, VRLG16 y VRFT1, muestran valores ligeramente más altos de  $H_v$  y  $K_{IC}$  que los esperados para vidrios convencionales de composiciones calcosódicas.

Como era de esperar, los valores de  $H_v$  y de  $K_{IC}$  mejoran fuertemente para los vitrocerámicos en comparación con los vidrios originales. Los vitrocerámicos GCRFT1 y GCRLG16 son los que dan lugar a los mayores valores de  $K_{IC}$ . Sin embargo, es necesario señalar que la razón ( $c/a$ ) en el vitrocerámico GCRLG16 es menor de 2,5 la cual está fuera del rango de aplicación de la ecuación de EVANS aquí utilizada para los cálculos de  $K_{IC}$ , (EVANS *et al*, 1976, ver Cap. II, apartado II.4). Por lo tanto, el valor  $K_{IC} = 2,07$ , dado por la muestra GCRLG16 debe de tomarse como un resultado aproximado no real de su tenacidad.

Así pues, la mejor resistencia al desgaste por abrasión y los mayores valores de microdureza y tenacidad dados por los vitrocerámicos muestran tendencias similares que se correlacionan perfectamente con las microestructuras observadas por MEB.

Los mejores resultados globales se dan en aquellos vitrocerámicos con una microestructura caracterizada por un mayor desarrollo de la cristalización, (GCRTF2 y GCRFT1).

De hecho, para materiales vitrocerámicos sintéticos de composiciones semejantes, del tipo SILCERAM, (CARTER *et al*, 1988), se ha visto que existe una relación muy estrecha entre el comportamiento mecánico y la microestructura. EL valor del módulo de Young, está íntimamente relacionada con el mayor o menor volumen de fase vítrea residual, por lo que aquellos materiales que den un valor más alto del módulo de Young, ( $E$ ), tendrán también mayores valores de  $H_v$  y de  $K_{IC}$ .

No obstante, los cambios de composición producidos después de los tratamientos térmicos en las interfases cristal - vidrio e incluso variaciones composicionales en la fase vítrea residual, pueden producir alteraciones en los valores del módulo de Young y, consecuentemente, en los valores finales de las propiedades mecánicas, máxime cuando se tratan de composiciones complejas ya sean formuladas en laboratorio ya sean a partir de materias primas naturales como las aquí estudiadas.

### **III.5.- MEDIDAS ELÉCTRICAS: CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA. MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA**

La medida de la conductividad eléctrica de un material permite, no sólo la determinación de su respuesta frente al campo eléctrico y su carácter dieléctrico o conductor sino que además, mediante la utilización de corriente alterna de frecuencia variable, puede convertirse en un instrumento muy útil en la evaluación de su microestructura y en la determinación "in situ" de procesos y reacciones que tienen lugar en el mismo, tales como transformaciones de fase, fenómenos de corrosión, etc...

El método de la espectroscopia de impedancia compleja, consiste en el análisis de la respuesta eléctrica del material frente a una corriente alterna de frecuencia variable en términos de una componente real, determinada por los elementos resistivos del material, y de una componente imaginaria, determinada por sus componentes capacitivos.

Con estos elementos, en el presente trabajo se ha abordado el estudio de la conductividad eléctrica de los materiales vítreos y vitrocerámicos seleccionados y la evaluación de los fenómenos de nucleación que tienen lugar en los vidrios durante la realización de los ensayos.

La conductividad eléctrica de un material puramente resistivo, tanto en corriente continua como en corriente alterna, viene determinada por la expresión:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{e}{s} (\Omega^{-1} \times cm^{-1})(s \times cm^{-1}) \quad [40]$$

donde R es la resistencia en ohmios; e es el espesor de la muestra y s la sección.

Sin embargo, la respuesta de los vidrios y vitrocerámicos que se estudian es más compleja. El primer elemento que debe tenerse en cuenta en este tipo de materiales, es la presencia de iones con una movilidad relativamente elevada de manera que los portadores de carga en el proceso de conducción pueden ser tanto electrones como iones, positivos o negativos, siendo la conductividad total:

$$\sigma_T = \sigma_{iónica} + \sigma_{electrónica} \quad [41]$$

dependiendo el predominio de un tipo u otro de conducción de la movilidad de los portadores en la red, es decir que:

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad [42]$$

siendo n = concentración de portadores; q = carga del portador y  $\mu$  = movilidad. El n° de transporte, ( $t_i$  o  $t_e$ ), indica la contribución de cada uno de estos mecanismos en la

conducción del material. Es de destacar, que frente al comportamiento generalmente resistivo de la conducción electrónica, la conducción de tipo iónico está sometida a fenómenos de retención de carga (estacionamiento de los iones en las posiciones normales de la red) y, por lo tanto, presenta un marcado componente capacitivo.

El segundo elemento que debe considerarse en estos materiales, es su carácter policristalino, esto es, la presencia de interfases. En el caso de conductores iónicos, y debido a los fenómenos de polarización, las interfases quedan cargadas introduciéndose nuevas contribuciones a la impedancia en el sistema que se estudia. El método de espectroscopía de impedancia compleja, permite discriminar estos elementos debiéndose considerar, en un material policristalino, las siguientes contribuciones, (THURBER, *et al*, 1991):

- la conductividad del interior de grano, (bulk conductividad reticular, etc...),
- la conductividad del borde grano y,
- la conductividad de la interfase electrodo - material.

a los que corresponderán tres fenómenos de relajación diferentes.

El comportamiento de un material electrodado queda representado por un circuito equivalente, (Fig. 65), en el que se reflejan las tres contribuciones.

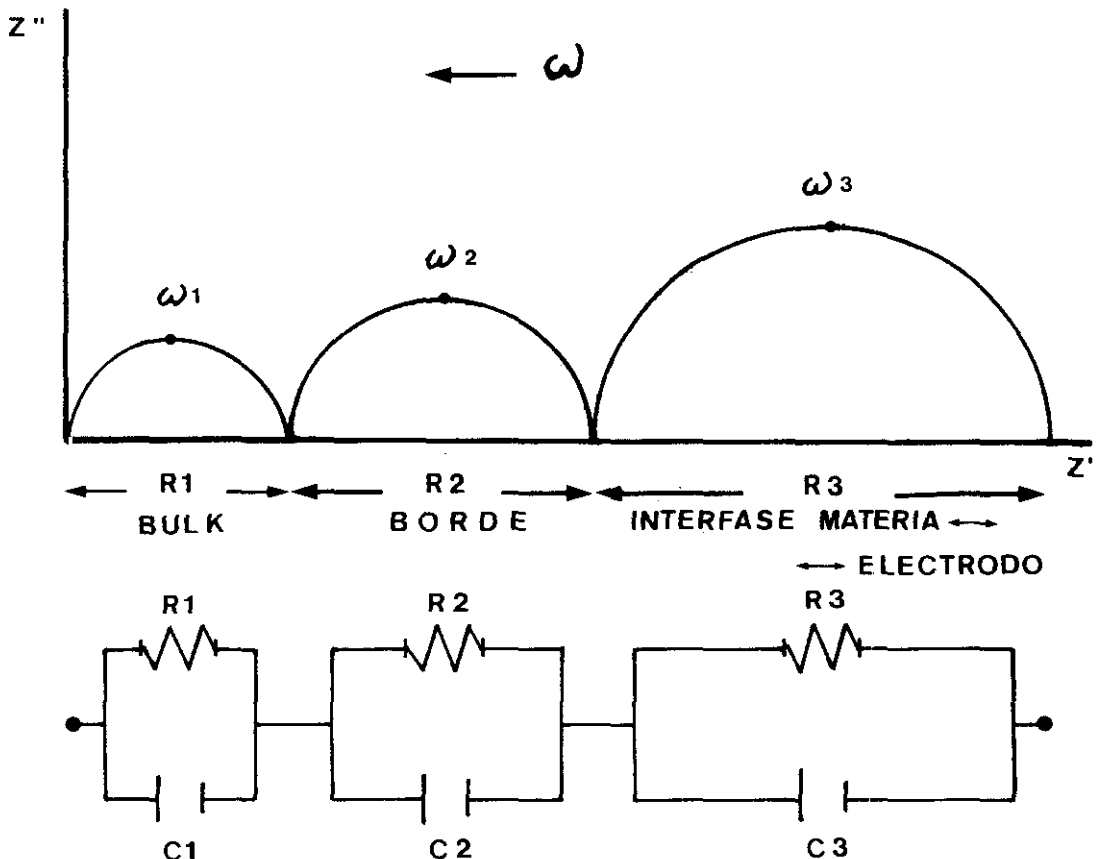


Fig. 65.- Esquema teórico en el plano complejo de impedancias del comportamiento de materiales vítreos y vitrocerámicos, en el que se representan las distintas contribuciones a la conductividad total: conductividad del interior de grano; conductividad del borde de grano y, conductividad de la interfase electrodo - material, así como sus correspondientes circuitos equivalentes.



La determinación y correcta interpretación de cada una de estas contribuciones es difícil y los métodos tradicionales de medida en corriente continua o alterna, a frecuencia constante, no son capaces de hacer tal discriminación.

Hasta ahora, el único método capaz de hacer este tipo de medida es el método de impedancia compleja.

Este sistema de medida consiste en tomar sobre una muestra con electrodos bloqueantes, (electrodos no reversibles), o no bloqueantes, (electrodos reversibles) datos de intensidad y voltaje en función de la frecuencia en un rango muy amplio de las mismas,  $10^{-2}$  Hz -  $10^6$  Hz.

Los datos obtenidos, se analizan después en el plano complejo de impedancias,  $Z^* = Z' + jZ''$  ( $Z'$  = parte real;  $Z''$  = parte imaginaria), asimilando el sistema estudiado, (material - electrodo - célula de medida), a un circuito equivalente de resistencias  $R$  y capacidades  $C$ .

La representación en el plano complejo de un material vítreo o vitrocristalino es normalmente un semicírculo, el cual puede asimilarse a una resistencia  $R$  en paralelo con una capacidad  $C$ . Esto es, un único fenómeno o periodo de relajación, que vendrá determinado por la frecuencia en el máximo  $\omega_{m\acute{a}x}$ :

$$\tau = \frac{1}{\omega_{m\acute{a}x}} \quad [43]$$

La intersección del semicírculo con el eje real, ( $Z'$ ), corresponde a la resistencia  $R$  y la capacidad puede determinarse a partir de la expresión:

$$\omega_{m\acute{a}x} RC = 1 \quad [44]$$

En los materiales reales, ya sean vidrios o materiales policristalinos, no suelen reproducirse estos comportamientos ideales, sino que se producen aplastamientos de semicírculos e incluso solapamiento de más de un semicírculo, complicando la interpretación y ajuste de los circuitos equivalentes correspondientes. Generalmente, éstos pueden ajustarse a impedancias de *Walburg*  $W$ , o a *CPE* (*Constant Phase Element - elemento de fase constante*), que indican distribución de tiempos de relajación, no separándose excesivamente los semicírculos pues los tiempos de relajación correspondientes no son tan diferentes.

El análisis de estos semicírculos, su forma y magnitud, dará una interesante información acerca de la microestructura de estos materiales.

Cuando se detecta la presencia de procesos difusivos entre el material que se estudia y el electrodo, éstos se asemejan a procesos de tipo impedancias de *Walburg*.

### III.5.1.- PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS SELECCIONADOS

Para la caracterización de las propiedades eléctricas de los materiales vitrocerámicos objeto de este estudio, se han realizado determinaciones de conductividades,  $\sigma$ , en los mismos cuatro vitrocerámicos seleccionados para su caracterización mecánica. Asimismo, se han considerado también, los vidrios originales tanto de la serie VO como de la serie VR.

Desde el punto de vista eléctrico, estos materiales pueden considerarse como silicoaluminatos con elevadas proporciones de hierro total (hasta un 13 % en peso) más otros constituyentes, fundamentalmente, alcalinos. Este tipo de matrices son evidentemente aislantes eléctricos y sólo cuando la proporción en alcalinos supera el 15 % en peso (EICHINGER *et al*, 1979) o, cuando la proporción de un óxido de valencia mixta supera un 5 % en peso (MACKENZIE, 1964) entonces dejan de considerarse aislantes o dieléctricos perfectos para pasar a ser sistemas o materiales con fuertes pérdidas dieléctricas debidas a cargas móviles, iones o electrones.

Al ser materiales con elevados contenidos en óxido de hierro y poca cantidad en alcalinos, son, en una primera aproximación, materiales semiconductores, aunque mejor sería llamarlos semiaislantes con contenidos en  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  suficiente para producir el salto electrónico que daría lugar a la conducción electrónica en estos materiales de acuerdo con la reacción  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ .

Como se ha indicado anteriormente, la espectroscopía de impedancia compleja es una excelente herramienta para determinar procesos de conducción en materiales y la única aceptable en la caracterización eléctrica de vidrios. Las condiciones experimentales seguidas para la determinación de las medidas de conductividades, están expuestas en el Capítulo II, apartado II.4.4.

En todos los vidrios, tanto de la serie VO como de la serie VR, no pueden registrarse espectros coherentes hasta temperaturas cercanas a los 500°C ya que son materiales altamente aislantes. En la Fig. 66 a, se muestra un ejemplo, (VRH106), de los espectros típicos a 500°C que se registran sobre estos vidrios.

La forma en mayor o menor grado semicircular, puede ajustarse a un circuito equivalente (RQ), una resistencia R asociada en paralelo con un elemento de fase constante Q. Frente a un fenómeno de relajación bien definido C, la existencia de esta Q implica una distribución de tiempos de relajación cuyo valor viene determinado por la expresión:

$$Q = Y_0 (j\omega)^n; \omega = 2\pi f \quad [45]$$

siendo  $f$  = frecuencia. Los valores de  $Y_0$  y  $n$ , que determinan el valor de Q correspondientes a los circuitos equivalentes ajustados a los materiales vítreos y vitrocerámicos estudiados, se expresan en la TABLA XXII.

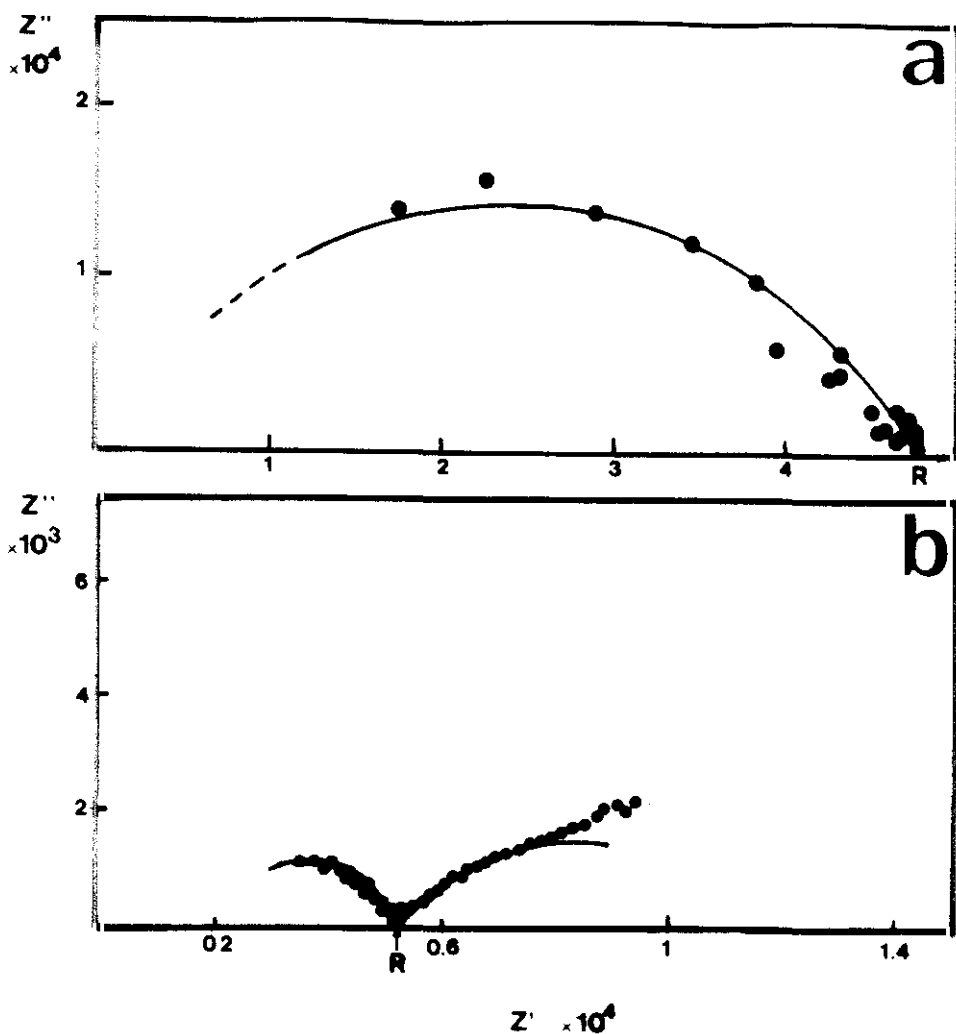


Fig. 66 a) y b).- Ejemplos de espectros registrados en el plano complejo de impedancias para a) vidrio VOH106 a 500°C y, b) para el vidrio VOTF2 a 650°C. R, señala el valor que se ha tomado para la determinación de la conductividad, (ver texto).

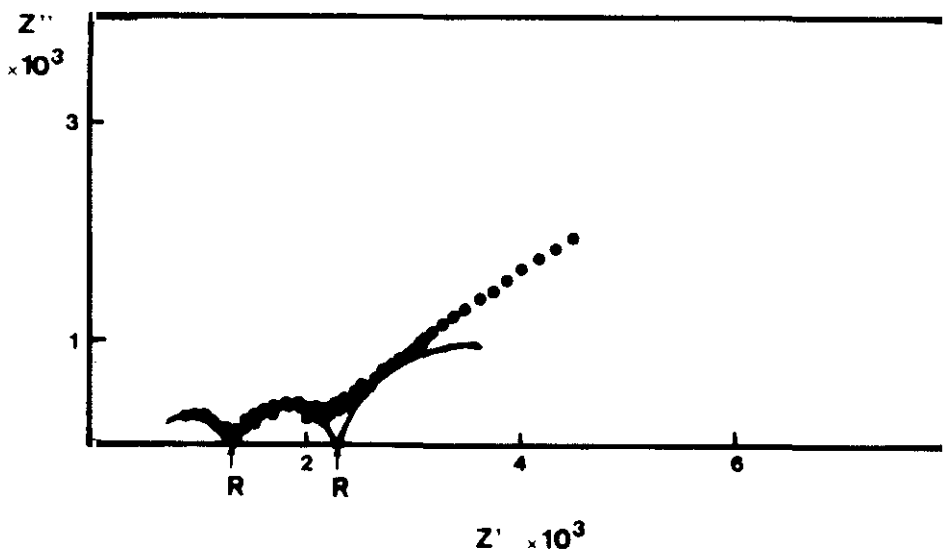


Fig. 67.- Ejemplo de espectros en el que se puede apreciar la aparición de arcos o semicírculos intermedios entre el que corresponde la fase vítrea y el debido a la interfase material - electrodo. Este hecho se debe al inicio de nucleación de alguna fase cristalina, ya que son materiales con una fuerte tendencia a la desvitrificación y, además, el intervalo de temperaturas ensayado, está cercano a las temperaturas de nucleación, (ver texto).

**TABLA XXII.- PARÁMETROS DE LOS CIRCUITOS EQUIVALENTES ESTIMADOS PARA LOS VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS. (\*)**

MUESTRA / T°C	CIRCUITO EQUIVALENTE (**)	PARÁMETROS ESTIMADOS
VOHI06 (500°C)	(RQ)	$Y_0 = 2.91 \times 10^{-4}$ $n = 0.74$
VOTF2 (650°C)	(RQ)(RW)	$Y_0 = 2.43 \times 10^{-8}$ $n = 0.56$
(Fig. 66 a y b)		$Y_0(W) = 6.04 \times 10^{-5}$
VOLG16 (650°C)	R(RQ)W	$Y_0 = 5.48 \times 10^{-5}$ $n = 0.30$ $Y_0 = 6.62 \times 10^{-5}$
VRLG16 (550°C)	R(RQ)(RQ)W	$Y_0 = 7.85 \times 10^{-7}$ $n = 0.81$ $Y_0 = 5.10 \times 10^{-5}$ $n = 0.76$ $Y_0(W) = 3.35 \times 10^{-4}$
(Fig. 67)		
GCRHI06 (350°C)		$R = 1.72 \times 10^3$
GCRTF2 (350°C)		$R = 6.19 \times 10^3$
GCRFT1 (350°C)	Circuito Tipo R(RQ)W	$Y_0 = 1.30 \times 10^{-8}$ $n = 0.73$
GCRLG16 (350°C)		$Y_0(W) = 4.95 \times 10^{-4}$
(Fig. 68 a - d)		

(\*).- Se han elegido los casos más representativos de todas las medidas realizadas.

(\*\*).- Ajustes realizados con el programa EQUIVALENT CIRCUIT (EQUIVCRT.PAS, BOUKAMP, 1988/89, ver Capítulo III).

Como fenómeno general en procesos térmicamente activados, al aumentar la temperatura, el tiempo de relajación disminuye, aumentando la frecuencia de resonancia. Este hecho implica, que el intervalo de frecuencias barrido se desplace, al aumentar la temperatura, desde los fenómenos de relajación en la red hacia los fenómenos de relajación en las interfaces.

Así, con el aumento de la temperatura, (Fig. 66 b), se observa a baja frecuencia, una línea recta que puede asimilarse, tras su ajuste, a impedancias de tipo Walburg, (W), lo cual está asociado a un proceso de difusión en la interfase del material con el electrodo. Del mismo modo, la relajación debida a la conducción en la fase vítrea, se desplaza hacia frecuencias superiores y el primer arco (RQ), que corresponde a este fenómeno, tiende a desaparecer, transformándose en un elemento R.

La aparición, a temperaturas elevadas, de uno o más arcos intermedios entre el que corresponde a la fase vítrea y el debido a la interfase material - electrodo, (Fig. 67), puede asimilarse a procesos de nucleación de alguna fase cristalina, ya que estos vidrios, tienen una alta tendencia a la desvitrificación.

El solapamiento de varios arcos con diferentes tiempos de relajación, puede ser debido a la nucleación temprana de la fase magnetita, responsable en este tipo de materiales de la conducción electrónica (*JURADO-EGEA et al, 1987*), y a la baja cristalinidad de las fases formadas.

Por lo tanto, el proceso de conducción de los materiales vítreos estudiados, puede esquematizarse en un circuito (RQ)W, donde (RQ) representa la conducción en la fase vítrea y W la conducción en la interfase vidrio - electrodo. Al aumentar la temperatura, la formación de una o más fase cristalinas, introduce un nuevo elemento de conducción en serie (RQ) quedando esquematizado en circuitos equivalentes del tipo (RQ)(RQ)W.

En cuanto a los cuatro vitrocerámicos ensayados, (*Fig. 68 a - d*), muestran desde temperaturas más bajas, (350°C), semicírculos perfectamente definidos, aunque los ajustes, en líneas generales, demuestran altos grados de distribución de tiempos de relajación.

Este hecho, implica diferencias composicionales en la fase magnetita cristalizada al mismo tiempo que la existencia de interferencias en los procesos de conducción con las otras fase mayoritarias, piroxeno y feldespato, además de con la fase vítrea residual.

Sólo los vitrocerámicos correspondientes a las muestras GCRLG16 y GCRTF2 muestran unos ajustes y unos circuitos equivalentes casi perfectos.

El circuito equivalente que estos materiales presentan, se asimila a un R (RQ) W, cuyos parámetros característicos aparecen en la TABLA XXII.

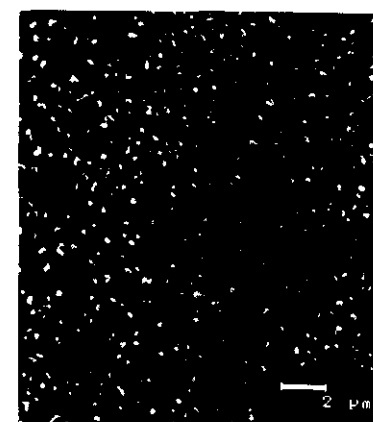
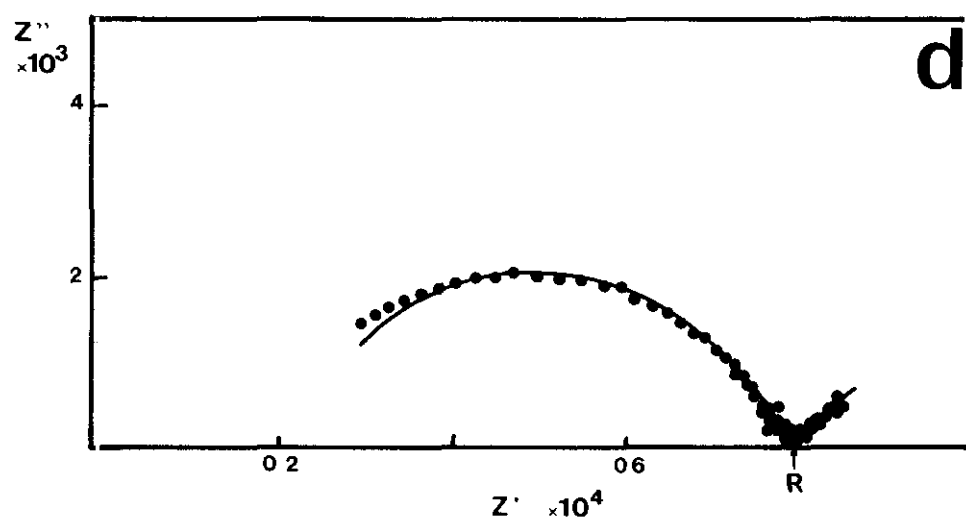
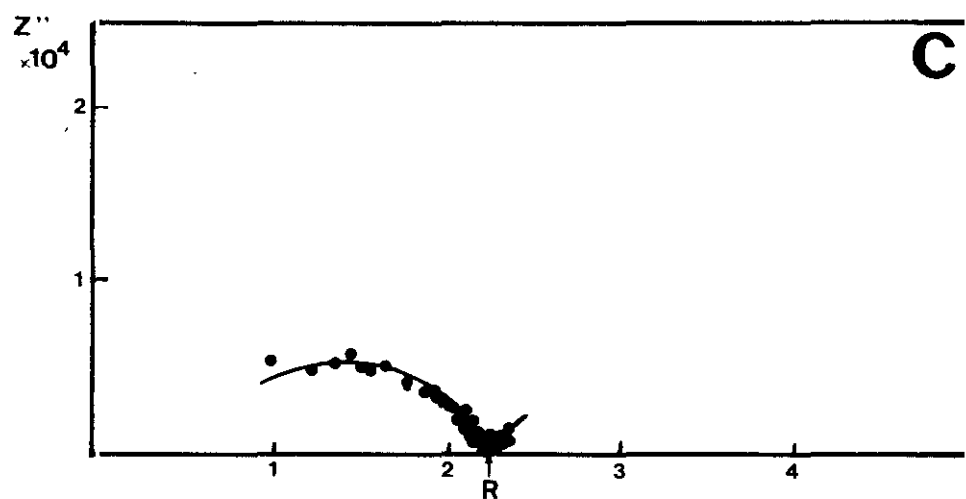
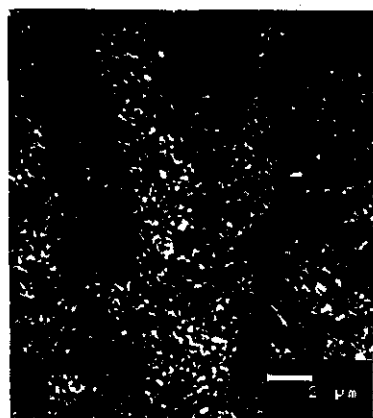
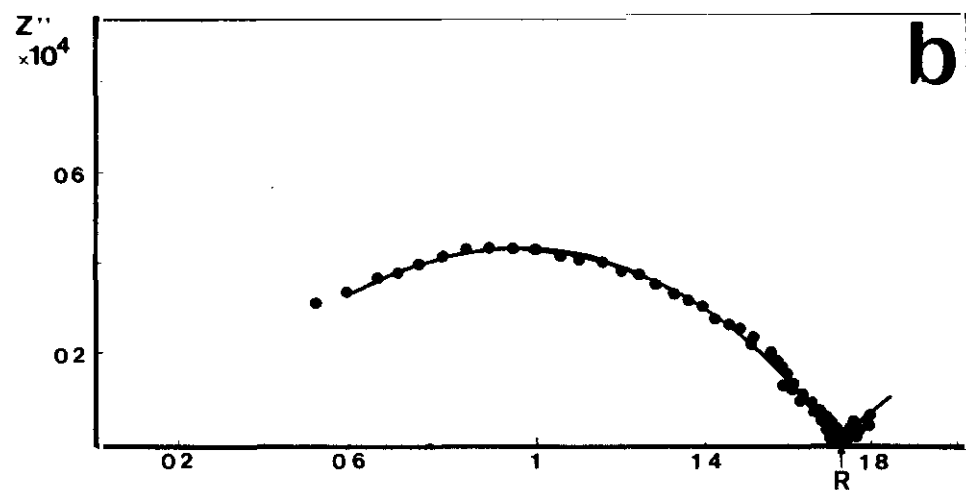
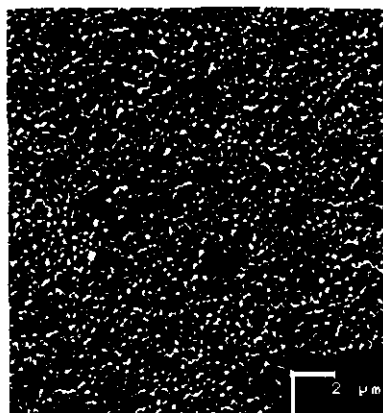
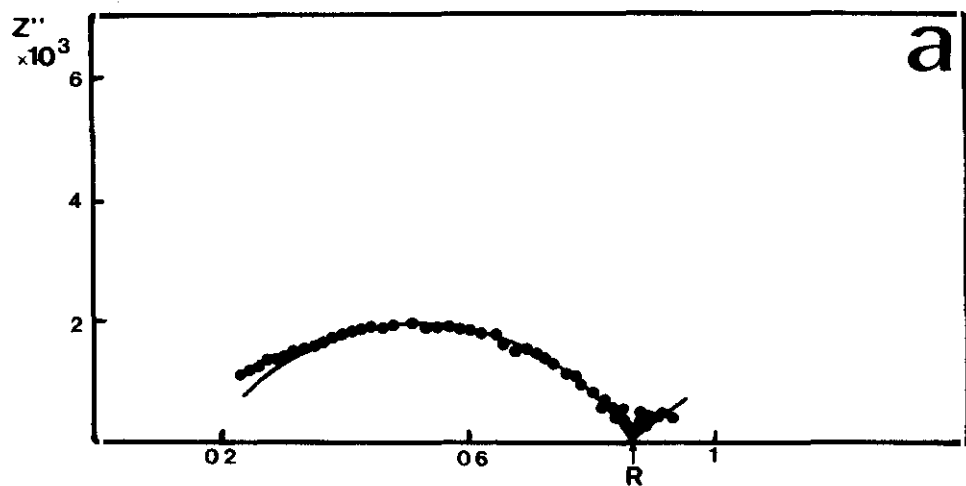
A partir de los espectros de impedancia compleja, se han determinado los valores de conductividad total de los materiales considerados, tomando como valor de la resistencia total R el punto de intersección de los arcos con el eje de abscisas, Z'(parte real), es decir, en el punto donde comienza a dibujarse el Wadburg que corresponde al electrodo, eliminando así la contribución de este elemento, (*ver Figs. 66, 67 y 68*).

En la representación de *ARRHENIUS*,  $\log \sigma - 1/T$  ( $^{\circ}\text{K}^{-1}$ ), (*Fig. 69 a - d*), se observa que todos los materiales, vidrios y vitrocerámicos, se ajustan a rectas casi perfectas sin apenas dispersión de resultados. Este hecho, indica que la conducción en estos materiales es un proceso térmicamente activado según la expresión:

$$\sigma = A \cdot e^{-E_a / kT} \quad [46]$$

calculándose la *energía de activación del proceso de conducción*  $E_a$ , a partir de la pendientes de las rectas obtenidas.

Por otro lado, durante la experimentación, no se observó ningún efecto dependiente del tiempo, lo cual indicaría que la conducción es principalmente electrónica.





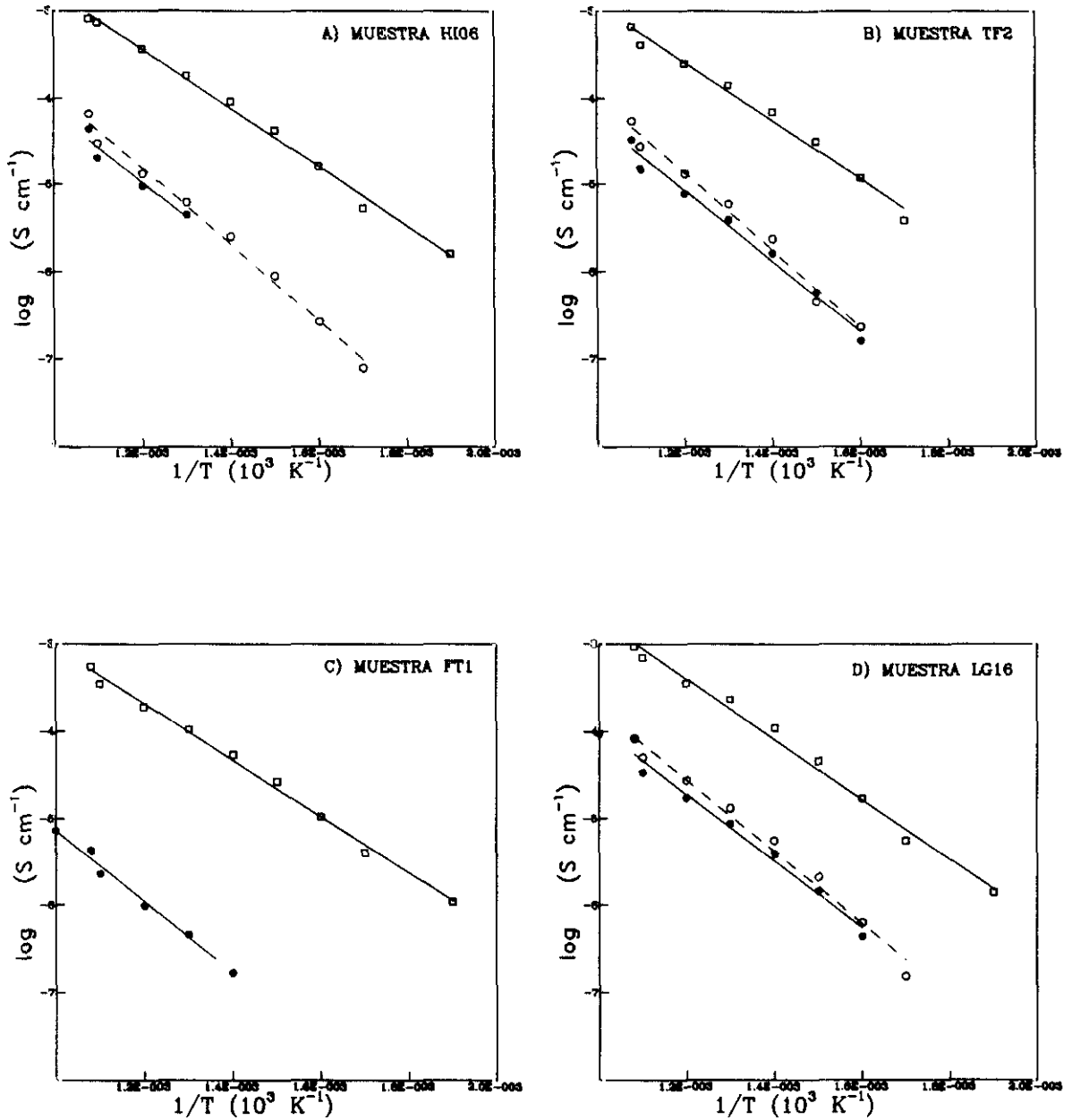


Fig. 69 a - d.- Representación de ARRHENIUS para las muestras estudiadas. (●) vidrios de la serie VO; (○) vidrios de la serie VR; (□) materiales vitrocerámicos, GCR, obtenidos por tratamientos térmicos de los vidrio VR respectivos.

Como se apuntó anteriormente, el bajo contenido en alcalinos de estos vidrios y la escasa movilidad de los iones frente a los electrones, hacen pensar que la contribución iónica a la conductividad total es prácticamente nula.

Puede considerarse, entonces, que el mecanismo de conducción es de tipo electrónico y estará determinado por la existencia de electrones en exceso, (conductor  $n$ ), o huecos electrónicos, (conductor  $p$ ), en la red.



En este caso, la conductividad, dada la composición de los materiales, estará ligada a la presencia de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y la conducción (conductor  $n$ ), se producirá por transferencia de electrones entre posiciones  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \tilde{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

Considerando que una mayor concentración de iones  $\text{Fe}^{2+}$  implica una mayor concentración de portadores de carga, la conductividad de vidrios reducidos, serie VR, debería ser marcadamente superior a la de los vidrios oxidados, serie VO. En la Fig. 69 a - d y en TABLA XXIII, donde se recogen los datos de las energías de activación de los procesos de conducción para los vidrios y vitrocerámicos, se observa que para aquellos la conductividad apenas varía con la relación  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{total}}$ .

TABLA XXIII.- VALORES DE LA RELACIÓN  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{total}}$  Y  $E_a$  (Energía de activación del proceso de conducción) PARA LOS VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS

MUESTRA	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{total}}$	$E_a$ (eV)
VOHI06	0,24	0,804
VRHI06	0,87	0,867
GCRHI06 (Fig. 69 a)	(*)	0,674
VOTF2	0,28	0,801
VRTF2	0,78	0,878
GCRTF2 (Fig. 69 b)	(*)	0,669
VRFT1	0,89	0,810
GCRFT1 (Fig. 69 c)	(*)	0,643
VOLG16	0,10	0,763
VRLG16	0,86	0,820
GCRLG16 (Fig. 69 d)	(*)	0,687

(\*).- Todos los vitrocerámicos, muestras GCR, han sido obtenidos por tratamientos térmicos de los vidrios originales de la serie VR.

Tanto la activación térmica del proceso,  $E_a$ , como la escasa dependencia de la conductividad con la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ , sólo puede explicarse de acuerdo con el mecanismo o modelo del *pequeño polarón*, (ADLER, 1971): el electrón localizado en una posición  $\text{Fe}^{2+}$  y la distorsión que este exceso de carga crea en la red, se transfiere a una posición  $\text{Fe}^{3+}$  normal no distorsionada. La carga y la distorsión que conlleva, es conocido como *pequeño polarón*. La conducción electrónica por polarones, al contrario que la conductividad electrónica metálica, la cual no produce distorsiones en la red, es un fenómeno térmicamente activado de acuerdo con la expresión:

$$\sigma = A \cdot c(1-c) e^{-E_a / 2kT}$$
[47]

donde  $A = \text{cte}$  y  $E_a =$  energía de transferencia del polarón entre dos posiciones.

Esta ecuación predice un máximo en  $c = 0,5$ , situación en la que las concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  son iguales, (término  $c(1 - c)$  de la ecuación [47]). Sólo en el caso de vidrios con hierro, se ha comprobado la total validez de la ecuación [47], lo cual indica que todos los  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  existentes en el vidrio deben de poseer la misma coordinación o los mismos lugares equivalentes. Si se tiene en cuenta este hecho y, tomando como ejemplo los valores de  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{total}}$  (TABLA XXIII), para el vidrio VOHI06, ( $= 0,1$ ), y para el vidrio VRHI06, ( $= 0,87$ ), ambos valores se localizarían en los extremos de la gráfica que se muestra en la Fig. 70, donde se representan las conductividades  $\sigma$  frente a la relación  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{total}}$ .

*Fig. 70.- Representación de la conductividad frente a la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ . La conductividad es máxima para un valor de  $c = 0,5$ . Si se representan los valores obtenidos para los vidrios, todos ellos se situarán en los extremos de la gráfica, mostrando unos valores de conductividad iguales para relaciones de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  opuestas.*

Por otro lado, los valores de  $E_a$  obtenidos para los vidrios, son del orden de 0,8 a 0,9 eV (TABLA XXIII), valores similares a los que en materiales basálticos semejantes obtuvieron JURADO-EGEA *et al*, 1987, los cuales correlacionan la conductividad electrónica en vidrios y vitrocerámicos de naturaleza basáltica con la cristalización de magnetitas a partir de medidas de conductividad eléctrica en corriente continua, mientras que aquí se han realizado las medidas en corriente alterna.

Asimismo, en los materiales vitrocerámicos los valores de 0,6 - 0,7 eV, coinciden con los encontrados por dichos autores. Pero mientras que los valores dados por estos autores corresponden a temperaturas cercanas a los 900°C, los resultados aquí obtenidos corresponden a rangos de temperaturas inferiores, 300°C - 700°C, consiguiéndose, por tanto, valores de  $E_a$  en vidrios y vitrocerámicos, de composiciones parecidas, de igual magnitud pero a temperaturas más bajas.

Los valores de  $E_a$  que estos autores dan para temperaturas de 700°C son del orden de 0,93 eV, sensiblemente más altos si se comparan con los resultados obtenidos por el método de impedancia compleja en corriente alterna.

Un hecho interesante a resaltar, es que el vidrio VRFT1 tiene una conductividad de, aproximadamente, un orden de magnitud inferior al de los otros vidrios (*Fig. 69 c*), *valor de  $\sigma$  en el eje de ordenadas*), mientras que el valor de la energía de activación del proceso de conducción es similar a los mismos, como puede verse en la *Fig. 69* y en la TABLA XXIII.

La causa de esta disminución en el valor de la conductividad, hay que buscarla en la composición química de este vidrio, mucho más rico en MgO que el resto. El MgO, es un componente que, fácilmente, está en solución sólida con los óxidos de hierro, por lo que es lógico pensar, que posiciones hierro estén ocupadas por iones magnesio. Cuando esto ocurre, desde el punto de vista eléctrico, implica que el magnesio ocupa esas posiciones como iones de valencia fija,  $Mg^{2+}$ , rompiendo los pares  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$  y, por tanto, dificultando el salto electrónico. Es decir, que la presencia de magnesio en solución sólida "diluye" las subredes de cationes hierro, responsables de la conducción, disminuyendo el número de portadores y, como consecuencia la conductividad del material, (*BRUCE WAGNER, 1974*).

Este fenómeno de "dilución" que produce el magnesio y, que ha sido puesto de manifiesto en muchos sistemas (*BRUCE WAGNER, 1974*), puede ser el responsable de que en este vidrio la conductividad sea sensiblemente inferior.

A partir de los valores de energías de activación del proceso de conducción obtenidos en este estudio para los materiales vitrocerámicos, se propone un modelo de conducción cuyo máximo responsable es la cristalización de magnetitas más o menos puras, si bien hay que considerar que los valores obtenidos, aún siendo significativamente más bajos que los correspondientes a los vidrios originales, son muy altos comparados con el valor de  $E_a$  de la magnetita pura (como se sabe, la magnetita monocristalina posee una energía de activación inferior a 0,1 eV).

Observando la microestructura de estos materiales, (*Fig. 68 a - d*), se ve que en todos los casos, las cristalizaciones de magnetitas (pequeñísimos cristales cúbicos y esféricos blancos), aparecen no percolados, es decir, aislados sin estar en contacto, o bien se encuentran englobados en una cristalización masiva, la cual no permite su individualización, (muestran GCRTF2 y GCRFT1). Además, hay que considerar, que las otras fases cristalinas, piroxenos y feldespatos, si bien pueden facilitar la conductividad por el hecho de ser estructuras cristalinas, son fases que en principio son menos conductoras por su inferior contenido en  $Fe^{2+}$ . Existe, además, un cierto contenido de fase vítrea que, evidentemente, dificulta la conducción.

Así, pues, la conducción parece realizarse, mayoritariamente, por un efecto túnel entre las partículas de magnetitas las cuales se encuentran diseminadas homogéneamente en una fase vítrea y, aunque no estén en contacto, sí están lo suficientemente cercanas como para permitir el salto electrónico. Por otro lado, en las muestras más cristalinas (GCRTF2 y GCRFT1) este efecto túnel entre las magnetitas, se ve favorecido por el enriquecimiento en hierro que se da en los frentes del crecimiento dendrítico de los esferulitos de piroxenos (bordes de grano), lo cual permite la existencia de una mayor conductividad pero obligada, por criterios microestructurales, a seguir unos recorridos irregulares nada sencillos. Este modelo de conducción propuesto para este tipo de materiales, se representa esquemáticamente en la *Fig. 71*.

*Fig. 71.-*



## IV.- CONCLUSIONES

---

► Después de la revisión bibliográfica realizada, se recomienda el uso general del término **VITROCERÁMICO** para designar a todos aquellos materiales que se obtienen por tratamiento térmico de un vidrio de partida, especificando el tipo de proceso utilizado en la obtención de dichos materiales, independientemente de la naturaleza de las materias primas. Así, deben de considerarse como **Materiales Vitrocerámicos obtenidos por "Vía petrúrgica"**, todos aquellos que resultan de la cristalización primaria de un vidrio, en los que la formación del vidrio y los tratamientos térmicos aplicados se incluyen dentro de un único proceso de enfriamiento; mientras, que **Materiales Vitrocerámicos obtenidos por "Vía vitrocerámica"**, serán aquellos que resultan de cristalizaciones secundarias, es decir, a partir de la aplicación de ciclos térmicos posteriores y diferentes al de la obtención del vidrio.

### ***1.- Sobre la obtención de los vidrios originales y la caracterización de las materias primas:***

► Por la fusión de las ocho rocas volcánicas seleccionadas del archipiélago canario de naturaleza basáltica y composición piroxénico - plagioclásica, se han obtenido 16 vidrios originales, dos por cada roca.

Tanto en la fusión de las materias primas como en los tratamientos posteriores de los vidrios, no se han añadido fundentes o agentes nucleantes que pudieran favorecer dichos procesos.

► Realizado el estudio químico comparativo entre las rocas de partida y los vidrios originales, puede concluirse que, exceptuando los casos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la pérdida en el contenido de un óxido durante el proceso de fusión es tanto mayor cuanto mayor es su contenido en la roca. Esta pérdida es más significativa en los contenidos de álcalis, principalmente el  $\text{Na}_2\text{O}$ , y en los volátiles. Por otro lado, elementos y óxidos como el Zr,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ , considerados inmóviles en otros procesos geoquímicos, se comportan de forma similar en el proceso de fusión de las rocas para obtener los vidrios originales.

► Comparando los resultados analíticos y normativos de las dos series de vidrios, VO y VR, respecto a las rocas, siempre se da una mayor dispersión de datos y variación de la composición química en la serie de vidrios VO, aquellos obtenidos por fusión de las rocas en atmósfera predominantemente oxidante; mientras, que los vidrios VR reflejan un comportamiento químico y normativo similar a las rocas de partida, si bien presentan un carácter más básico con diferencias en los contenidos relativos de sus componentes normativos.

► A partir de los análisis químicos de las rocas y vidrios, se han calculado los parámetros geoquímicos propuestos por KOLTLOVA, GINSBERG y RASCHIN - LEBEDEVA para determinar la bondad de estas materias primas en la producción de materiales vitrocerámicos por "vía petrórgica". Con los resultados obtenidos, se puede concluir que la mayoría de los casos son buenas materias primas para su uso en la industria vitrocerámica, los cuales se incluyen dentro de las zonas o intervalos que estos autores designan como idóneos. De ellas, las que son de composiciones más básicas (rocas y vidrios HI06, TF1, TF2, FT1 y LZ11), pueden clasificarse como óptimas.

► El análisis mineralógico por DRX de los vidrios originales, tanto de la serie VO como de la serie VR, indican que todos ellos son, efectivamente, vítreos o amorfos; sin embargo, se ha comprobado por microscopía electrónica que presentan cierta heterogeneidad microestructural, observándose fenómenos de separación de fases o inmiscibilidad líquido - líquido. Estos fenómenos son más intensos cuando los vidrios se obtienen en una atmósfera predominantemente oxidante, (serie VO).

► Las temperaturas de fusión determinadas para las rocas y vidrios originales están comprendidas entre 1200°C y 1260°C, excepto las muestras correspondiente a la traquita que funden entre 1350°C y 1450°C. Las curvas de variación de la viscosidad frente a la temperatura, muestran un brusco cambio de pendiente en un reducido intervalo de temperaturas, el cual es más acentuado cuanto más básica es la composición. Este hecho, se correlaciona con la distinta tendencia a la desvitrificación que muestran los vidrios obtenidos.

Asimismo, los datos de medida directa de la viscosidad obtenidos a partir del método de DRAG FORCE, realizados por primera vez en vidrios de composiciones basálticas, permiten diferenciar comportamientos distintos los cuales se corresponden con su diferente tendencia a la desvitrificación.

► Los ensayos de ATD demuestran que en la mayor parte de los vidrios originales, (series VO y VR), se forman tres picos exotérmicos que corresponden a la desvitrificación o cristalización de otras tantas fases cristalinas: un primer pico en el intervalo 838°C - 890°C; un segundo pico en el intervalo 1040°C - 1100°C y, un tercer pico por encima de los 1150°C.

► Los cálculos de energías de activación de la cristalización realizados a partir de los picos exotérmicos determinados por ATD, demuestran que la energía de activación de volumen, ( $E_{vol}$ ), es menor en todos los casos que la energía de activación superficial, ( $E_{sup}$ ), lo que indica una mayor facilidad de la cristalización en volumen en estos vidrios.

► Se han determinado, también, los coeficientes de dilatación en ambas series de vidrios, mostrando una menor dispersión los vidrios obtenidos en atmósfera predominantemente reductora (serie VR). Dichos valores son, en general, inferiores a los de vidrios convencionales calcosódicos y semejantes a los de vidrios que presentan una buena resistencia al choque térmico.

## **2.- Sobre los ensayos de enfriamientos bruscos, "quenching":**

► Cuando se realizan ensayos por "quenching" a las temperaturas de los intervalos térmicos indicados, pueden considerarse tres grupos de vidrios distintos desde el punto de vista microestructural y microanalítico:

- 1) vidrios de composiciones tefríticas, VOHI06, VOTF1 y VOTF2;
- 2) vidrios de composición traquibasáltica VOLG16 y VOGC02 y,
- 3) vidrios de composición basáltica VOFT1 y VOLZ11.

► En cuanto a la microestructura, las diferencias entre los distintos grupos vienen determinadas por el carácter más o menos masivo de las cristalizaciones:

- El primer intervalo exotérmico se caracteriza por sus morfologías esferulítico - dendríticas de composición piroxénica.

- En el segundo intervalo exotérmico, se dan morfologías más idiomorfas tabulares, prismáticas y cúbicas; aumenta el porcentaje de fase vítrea y, es característico el grado de orientación de las fases de Fe/Ti que dan lugar a entramados cristalinos en forma de "redes o mallas" constiuidas por numerosos cristales de tamaño inferior a una micra.

- Por último, el tercer intervalo exotérmico se caracteriza por su aspecto vítreo en donde sólo se destacan pequeñas cristalizaciones diseminadas de magnetitas o "craqueados" del vidrio.

► Desde el punto de vista microanalítico, las diferencias son más acusadas:

- En los vidrios VOHI06, VOTF1 y VOTF2, las cristalizaciones masivas de esferulitos del primer exotérmico corresponden a piroxenos augíticos y augíticos ricos en Fe, mientras que en el segundo pico exotérmico son más ricos en Ca, dando composiciones de la serie diopsido - hedembergita.

- En los vidrios VOFT1 y VOLZ11, los piroxenos son más pobres en Ca y muy ricos en Mg correspondiendo a augitas subcálcicas y a pigeonitas.

- En cuanto a los vidrios de composiciones traquibasálticas, sólo presentan cristalizaciones de piroxenos en el primer exotérmico de composiciones augíticas y diopsídicas.

- La fase feldespato, se da principalmente en el segundo exotérmico y, en todos los casos, se tratan de plagioclasas de composición andesina - labradorita.

- En cuanto a los óxidos de Fe/Ti, se han identificado, en su mayoría, como magnetitas y titanomagnetitas, apareciendo en todo el intervalo de temperaturas ensayadas.



### **3.- Sobre los ensayos de enfriamiento lento: materiales vitrocerámicos por "vía petrúrgica":**

► Dentro del intervalo térmico experimentado por "vía petrúrgica" desde los 1450°C - 800°C, los vidrios que presentan un alto grado de desvitrificación, desarrollan una microestructura eutectoide, caracterizadas por formas esferulítico - dendríticas y tabulares más o menos idiomorfas, similar a las que se obtienen en sistemas experimentales de composiciones piroxénico - feldespáticas.

En vidrios cuya tendencia a la desvitrificación es menor, únicamente se distinguen microestructuras "celulares" o "microcraqueados" del vidrio indicando cristalizaciones incipientes.

► Como característica común, tanto en los ensayos de "quenching" como en los llevados a cabo por "vía petrúrgica", no se ha observado ningún criterio microestructural por el cual se pueda establecer, como generalidad, que los mecanismos de nucleación de las distintas fases desvitrificadas se ajusten a mecanismos de nucleación heterogénea. Parece, pues, tratarse de una nucleación "per se" debida a las propias características físicas y químicas de los vidrios originales.

### **4.- Sobre el proceso vitrocerámico:**

► Los materiales vitrocerámicos y los vidrios parcialmente cristalizados obtenidos después de los tratamientos TTT, presentan un amplio intervalo de cristalización entre 700°C - 1100°C y desde 2 a 16 horas. Se mantienen las distintas tendencias que se han observado en los ensayos por "vía petrúrgica", si bien se obtienen desvitrificaciones más abundantes de las fases mayoritarias piroxenos, feldespatos y óxidos de Fe/Ti.

La excepción es el vidrio procedente de la traquita, el cual no presenta signo de cristalización apreciable en ningún intervalo térmico ensayado y, sólo da lugar a efectos superficiales brillantes e iridiscentes de tipo aventurina.

► Desde el punto de vista microestructural y microanalítico, los materiales obtenidos por "vía vitrocerámica" son, en general, mucho más homogéneos que los resultantes por "vía petrúrgica", presentando un quimismo muy estable y morfologías fundamentalmente esferulítico - dendríticas.

Cuando estos crecimientos dendríticos están bien desarrollados, se han detectado por MEB/EDX y por las técnicas de microdifracción y microanálisis incorporadas al sistema METB/EDX, que realmente existe un gradiente de concentración de hierro desde el eje principal hasta los extremos de las dendritas, siendo la difusión de este elemento uno de los responsables de este tipo de morfologías cristalinas.

► Realizado el estudio cinético, se ha observado que existe un crecimiento relativo progresivo de las fases mayoritarias en función del tiempo de tratamiento. Asimismo, se ha podido determinar las curvas de cristalización o de desvitrificación relativa, constatándose un paralelismo en el comportamiento de la fase piroxeno y la fase magnetita, por lo que la cristalización de ambas fases se produce de manera simultánea, sin ser previa la cristalización de esta última como se registra frecuentemente en la bibliografía.

En cuanto a los datos del factor de crecimiento y energías de activación puede concluirse que la fase piroxeno presenta un crecimiento de tipo uni -- direccional y una energía de activación menor que la fase feldespato, la cual desarrolla un crecimiento de tipo bi - dimensional y cuya energía de activación es sensiblemente más alta. Estos resultados explican, por un lado la microestructura esferulítico - dendrítica para la fase piroxeno y las morfologías de tipo tabular para los feldespatos y, por otro, el que desvitrifique más fácilmente la fase piroxeno.

#### **5.- Sobre las propiedades mecánicas y eléctricas:**

► Los valores de microdureza, tenacidad y resistencia al desgaste por abrasión determinados en los materiales vitrocerámicos seleccionados, muestran tendencias similares que se correlacionan perfectamente con las microestructuras observadas por MEB. En todos los casos, se aprecia una mejora considerable respecto a los valores dados por los vidrios originales. Asimismo, los mejores resultados globales se dan en aquellos vitrocerámicos caracterizados por un mayor desarrollo de la cristalización

Comparativamente con otros materiales vitrocerámicos convencionales, las propiedades mecánicas y térmicas determinadas son semejantes e incluso, en algunos casos, ligeramente superiores.

► Por otro lado a partir de los datos obtenidos de conductividad eléctrica mediante el método de Impedancia Compleja, se propone un modelo de conducción electrónica para este tipo de materiales, el cual parece realizarse por un efecto túnel entre las partículas de magnetitas diseminadas homogéneamente en una fase más o menos vítrea pero lo suficientemente cercanas como para permitir el salto electrónico. En las muestras más cristalinas, este efecto túnel, se ve favorecido por el enriquecimiento en hierro que se da en los frentes del crecimiento dendrítico (bordes de grano), permitiendo una mayor conductividad aunque obligada, por criterios microestructurales, a seguir unos recorridos irregulares y sinuosos.

## **6.- Sobre futuros ensayos, se propone:**

► Ampliar el estudio cinético de nucleación y cristalización a intervalos muy cortos de tiempo de tratamiento, ya que son, en general, vidrios con una fuerte tendencia a cristalizar y, por tanto, resulta difícil determinar sus periodos de nucleación.

► En aquellos vidrios de composiciones más refractarias y que muestran una baja o nula tendencia a la desvitrificación dentro de los intervalos térmicos ensayados, se propone, el estudio de la adición de agentes nucleantes que favorezcan los procesos de nucleación y cristalización, estudiando sus efectos sobre las características físicas y químicas de las composiciones iniciales, así como su influencia en la cinética de cristalización.

► En cuanto a las propiedades y las aplicaciones de estos materiales:

- Ampliar el estudio de propiedades en los materiales considerados óptimos con ensayos sobre resistencia al ataque químico en distintos medios: agua, ácido, alcalino,...

- Estudiar la mejora de propiedades mecánicas que supondría la adición de  $ZrO_2$  a las matrices vítreas obtenidas y, sus posteriores aplicaciones en los distintos campos de la Cerámica.

- La posibilidad de utilizar estos materiales como matrices para la recuperación y procesamiento de residuos industriales.

► Seguir con las líneas de trabajo y colaboraciones internacionales ya iniciadas, sobre la obtención de materiales vitrocerámicos de composición basáltica por "vía sinterizada".

## **BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA**

---

- ADLER, D., (1971): *Amorphous Semiconductors*. CRC. Press, The Chemical Rubber, Cleveland, Ohio.
- ALEIXANDRE, V.; GONZÁLEZ, J.Ma.; RINCÓN, J.Ma., (1971): Cristalización en algunos vidrios del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  observada fundamentalmente por microscopía electrónica. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **10**, 341-
- ALEIXANDRE, V.; GONZÁLEZ, J.Ma.; RINCÓN, J.Ma., (1975): Estudio de la cristalización en algunos vidrios del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ . *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **15**, 233-
- ALFONSO, P., (1985): *Mineralogía y propiedades vitrocerámicas de materiales magmáticos de Catalunya*. Tesis de Licenciatura. Fac de Geología. Universidad de Barcelona.
- BAHL, D.; RITTLER, H.L., (1976): Basalt glass-ceramics. *Ceram. Bull.*, **55**, 6, 579-582.
- BANDYOPADHYAY, A.K.; ZARZYCKI, J.; AURIG, P.; CHAPPERT, J., (1980): Magnetic properties of a basalt glass and glas-ceramics. *J. Non-Crystal Solids*, **40**, 353-368.
- BARTH, T.F.W., (1952): *Theoretical Petrology*. J. WILEY and SONS Inc., New York.
- BEREZHOI, A.J., (1970): *Glass-ceramics and photosittals*. Plenum Press, New York.
- BERKEBILE, C.A.; DOWTY, E.; (1982): Nucleation in laboratory charges of basaltic composition. *Amer. Mineral.*, **67**, 886-899.
- BOSCH, J.M., (1983): Nucleación y cristalización de fundidos basálticos. *XXIII Reunión anual de la SECV, Vigo*.
- BOUKAMP, B.A., (1988/89): *Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS)*. Ed. B.A. BOUKAMP. Dept. of Chemical Technology. University of Twente, Holland. 51 pp..
- BRUCE WAGNER Jr, J., (1974): Controlled-valence effects in electronic conductors. En: *Electrical conductivity in Ceramics and Glass. Part B*. Ed. N.M. TALLAN, MARCEL DEKKER, INC., New York. 313-341.
- CALLEJAS, P., (1988): *Obtención, microestructura y propiedades de materiales vitrocerámicos con efecto aventurina*. Tesis Doctoral, U.A.M.

- CALLEJAS, P.; RINCÓN, J.Ma., (1991): Microstructure and properties of new glass-ceramics from vermiculite-ambligonite. En: *Ceramics Today-Tomorrows Ceramics. Part C. Material Science Monographs*, 66c. Ed. P. VICENZINI-ELSEVIER Science Publishers B.V., 1799-1806.
- CARDA, J.; et al, (1992): Microstructure and compositions by SEM/EDX and analytical electron microscopy (STEM/EDX) of uvarovite-grossularite garnets. *J. Amer. Ceram. Soc. (en prensa)*.
- CARTER, S.; PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D.; ROGERS, P.S., (1988): Microstructure, chemistry, elastic properties and internal fricción of Silceram glass- ceramics. *J. Mat. Sci.*, 23, 2622-2630.
- CLIFF, G.; LORIMER, G.W., (1975): The Quantitative analysis of thin specimens. *Jour. of Microscopy*, 103, 203-207.
- COLOMBRINI, R.; CRAIEVICH, A.F., (1981): Vitrocerámicos a partir de matérias primas naturais. *Cerâmica*, 27, 137, 213-218.
- COX, K.G.; BELL, J.D.; PANKHURST, R.J., (1989): *The interpretation of igneous rocks*. Pub. The Academic Division of Unwin Hyman Ltd.
- CULLEL, C.F.; MITJANS, I.Q.; CARULLA, J.M.N.; SAZ, M.V., (1984): Estudo de la microdureza em materiais vitrocerámicos de origen basáltica. *Rev. Soc. Port. Ceram Vidr.*, 3, 3, 159-163.
- CHAMPNESS, P.E.; LORIMER, G.W., (1976): Exolution in silicates. En: *Electron Microscopy in Mineralogy*. Ed H-R. WENK. Springer-Verlag. 174-204.
- CHEN, F.P.H., (1963): Kínetics studies of crystallizations of synthetic mica glass-ceramics. *X<sup>th</sup> International Congress on Glass*, 14, 14-33. Kyoto.
- CHICK, L.A.; LOKKEN, R.O.; THOMAS, L.E., (1983): Basalt glass-ceramics for the immobilization of transuranic nuclaer waste. *Cer. Bull*, 62, 4, 505-516.
- CHYUNG, C.K., (1969): Secondary grain growth of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  glass-ceramics. *J. Amer. Cer. Soc.*, 46, 10, 476-484.
- DANIELS, W.H.; MOORE, R.E., (1975): Crystallization of a tetrasilicie-fluormica glass. *J. Amer. Cer. Soc.*, 58, 5-6, 217-
- DAVIS, G.J., (1964): The growth of fiber structures from the melt. En: *Hihg-Strength Materials*. Ed. V:F: ZACKAY, J. WILEY and SONS. New York.
- DE LA FUENTE, C., (1983): *Estudio físico-químico y mineralógico de las arcillas cerámicas del Bajo Ampurdán*. Tesis Doctoral. Unicersidad de Barcelona.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J., (1975): *An introduction to the Rock-Forming minerals*. Logman ed., London.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J., (1978): *Single Chain Silicates*. En :Rock Forming minerals, vol. 2A. Logman ed., London.

- DOWTY, E.; BERKEBILE, C.A., (1982): Differentiation and diffusion in laboratory charges of basaltic composition during melting experimentes. *Amer. Mineral.*, **67**, 900-906.
- EICHINGER, G.; DEUBLEING, G.; FOAG, W., (1979): Measurement of the alkali ion transport in sodium and potassium triphosphate. *Electrochem. Acta*, **24**, 1005-1011.
- EVANS, A.G.; WILSNOW, T.R., (1976): *Acta Metall.*, **2d**, 939-956.
- FERNÁNDEZ SANTÍN, S.; HERNÁNDEZ-PACHECO, A., (1991): *Cálculos y Diagramas Geoquímicos*. (2ª edición). Madrid.
- FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M., (1991): *El Vidrio*. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, (2ª edición). Madrid. 667 pp.
- FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M., (1968): Nucleación y cristalización en vidrios. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **7**, 4, 431-458.
- FILIPOVICH, V.N., (1964): Initial stages in the crystallization of glasses and formation of glass-ceramics. En: *Catalyzed crystallization of glass*. Ed. Porai-Koshits. Consultants Bureau, New York, 9-
- FREIMAN, S.W.; HENCH, L.L., (1968): Kinetic of crystallization in  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  glasses. *J. Amer. Cer. Soc.*, **51**, 383-
- GARCÍA VERDUCH, A., (1980): Materiales obtenidos a partir de rocas y escorias fundidas. *Jornadas científicas sobre Cerámica y Vidrio*. Ed. Sección de Ciencia Básica de la Soc. Esp. Ceram. Vidr. y Universidad de Oviedo. Oviedo.
- GERASIMOWSKY, V.I.; et al, (1968): *The Geochemistry of the Lovozero Alkaline Massif. (Part. 2)*. Australian National University Press, Camberra.
- GINSBERG, (1959): (citado en QUERALT, 1988, pp 120-151).
- GONZÁLEZ PEÑA, J.Ma., (1966): Aplicaciones de la microscopía electrónica al estudio del vidrio. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **8**, 261-292.
- GONZÁLEZ-OLIVER, C.J.R.; JOHNSON, P.S.; JAMES, P.F., (1979): Influence of water content on the rates of crystal nucleation and growth in lithia-silica and soda-lime-silica glasses. *J. Mat. Sci.*, **14**, 1159-
- GONZÁLEZ-OLIVER, C.J.R.; JAMES, P.F., (1982): Influence of platinum and silver on crystal nucleation in glasses near the  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  composition and in other soda-lime-silica glasses. En: *Advances in Ceramics*. Ed. Amer. Cer. Soc. Inc., 4, 49-79. Columbus, Ohio.
- GUTZOW, I.; TOSCHEV, S., (1962): The kinetics of nucleation and the formation of glass-ceramics materials. En: *Advances in nucleation and crystallization*. Ed. Amer. Cer. Soc., Columbus, Ohio, 10-
- HALL, A., (1987): *Igneous Petrology*. Logman Scientific & Technical, Logman Group UK limited.
- HAMMEL, J.J., (1967): Direct measurements of homogeneous nucleation rates in a glass- forming system. *J. Chem. Phys.*, **46**, 6, 2234-2244.

- HANDFIELD, G.; CHARETTE, G.G.; LEE, H.Y., (1972): Titanium bearing ore and blast furnace slag viscosity. *Jour. of Metals*, 1-4.
- HENDERSON, P., (1984): *Rare Earth Element Geochemistry*. Development in Geochemistry 2. Elsevier.
- HIDALGO, M., (1986): *Estudio de la cristalización de vidrios de basalto como matrices para el aislamiento de residuos radiactivos: Efecto de la adición de estroncio*. Tesis de Licenciatura. Fac. de Ciencias Químicas. U.A.M.
- HIDALGO, M.; RINCÓN, J.Ma., (1987): Fundamentos de la inmovilización de residuos radiactivos en matrices vítreas y vitrocerámicas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 26, 4, 227-234.
- HIDALGO, M.; CALLEJAS, P.; RINCÓN, J.Ma., (1988): Microstructure characterization of basalt glass-ceramics. En: *Ceramic Microstructure'86: The role of Interfaces*. Ed. J. PASK and A. EVANS, Plenum Publishing Corporation, Berkeley, 117-126.
- HINZ, W., (1977): Nucleation and crystal-growth. *XI International Congress on Glass*. Ed. North-Holland Prague, 217-
- IGONET, CH., (1975): Les matières premières des vitrocéramiques. *Verres et Refract*, 29, 4-5, 177-191.
- JACKSON, K.A., (1958): Nature of solid-liquid interfaces. En: *Growth and perfection of crystals*. Ed JOHN WILEY and SONS. New York.
- JACODINE, R.I., (1961): Study of devitrification of lithium glass. *J. Amer. Cer. Soc.*, 44, 472-
- JAMES, P.F., (1974): Kinetics of Crystall Nucleations in titanium silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 15, 95-
- JAMES, P.F., (1982): Nucleation in glass-forming systems. En: *Nucleation and crystallization in glasses*. Ed. J.H. SIMMONS; D.R. UHLMANN and G.H. BEALL. Amer. Cer. Soc., Columbus, Ohio, 1-65
- JURADO-EGEA, J.R.; OWEN, A.E.; BANDYOPADHYAY, A.K., (1987): Electronic conduction in basalt glass and glass-ceramics- correlation with magnetite crystallization. *J. Mat. Sci.*, 22, 3602-3606.
- KANAZIRSKY, M.; YOTZO, Y., (1972): Etude preliminaire sur les possibilités geologiques dè une produccion au Maroc de Basaltes fondus. *Mines et Géologie*, 36, 49-56. (citado en QUERALT, 1988, pp 120-151).
- KASHCHIEV, D., (1969): Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. *Surface Sci.*, 14, 209-
- KIRKPATRICK, R.J.; GILPIN, R.R.; HAYS, J.F., (1976): Kineitics of crystal growth from silicates melts: anorthite and diopside. *Jour. of Geochemical Research*, 81, 2565-2571.
- KIRKPATRICK, R.J.; KUO, L-C; MELCHOR, J.; (1981): Crystals growth in invroguently-melting composition: programmed cooling esperiment with diopside. *Amer. Mineral.*, 66, 223-241.

- KITAGORODSKI, I.I.; ILINICHIMA, M.D., (1964): Electron microscopy investigation of the structure of certain crystalline glass-ceramics materials. En: *Catalyzed crystallization of glasses*. Consultants Bureau, 3, 183-187.
- KORZHINSKY, (1963): (citado en GERASIMOWSKY, 1968, pp 41-43).
- KOTLOVA, (1958): (citado en QUERALT, 1988, pp 120-151).
- LADOKHIN, S.V.; KHAN, B.Kh.; UL'YANOU, U.L., (1965): Causes of chemical heterogeneity in stone casting melts. *Steklo i Keramika*, 22, 3, 7-9.
- LE BAS, M.J.; et al, (1986): A chemical classification of volcanic rocks based on the Total Alkali-Silica diagram. *Jour. of Petrol.*, 27, 3, 745-750.
- LEBEDEVA, G.A.; et al, (1979): (citado en QUERALT, 1988, pp 120-151).
- LEWIS, M.H.; METCALF-JOHANSEN, J.; BELL, P.S., (1979): Crystallization-mechanisms in glass-ceramics. *J. Amer. Cer. Soc.*, 62, 5-6, 278-288.
- LIPOUSKII, J.E.; NASHEL'SKII, A.M.; DOROFEEV, V.A., (1966): Plasticity for stone casting. *Steklo i Keramika*, 22, 5, 15-17.
- LOFGREN, G.E., (1980): Experimental studies on the dynamic crystallization of silicates melts. En: *Physic of Magmatic Processes*. Ed. R.B. HARGRAVES. Princeton Univ. Press. Princeton, New Jersey.
- LOFGREN, G.E., (1983): Effect of heterogeneous nucleation on basaltic textures. A dynamic crystallization study. *Jour. of Petrol.*, 24, 3, 229-255.
- MACKENCIE, J.D., (1964): Semiconducting oxide glasses. General principles for preparations. *J. Amer. Cer. Soc.*, 47, 211-214.
- MARI, E.A., (1986): El desarrollo de las tecnologías de vitrificación para la inmovilización de residuos radiactivos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 25, 5, --.
- MAROTTA, A.; SAIELLO, S.; BRANDA, F.; BURI, A., (1982): Activation energy from the crystallization of glass from DTA curves. *J. Mat. Sci.*, 17, 105-108.
- MARSHALL, D.B.; TATSUO NOMA; EVANS, A.G., (1982): A simple method for determining Elastic-Modulus-to- Hardness ratios using Knoop indentation measurements. *J. Amer. Cer. Soc.*, 10, c175-176.
- MARTÍNEZ MANENT, M.R., (1989): *Esmaltes cerámicos a base de basaltos*. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia.
- MARTÍNEZ. MANENT, R.; MARTÍNEZ, S.; GUILLEM, M.C.; TRAVEIRA, A., (1991): Application of Basalt in ceramic glazes. 1.- Basalt glazes. *Br. Ceram. Trans.*, 90, 90-95.
- MATUSITA, R.; TASHIRO, M., (1973) a): Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses. *J. Non-Crystal Solids*, 11, 471-
- MATUSITA, K.; TASHIRO, M., (1973) b): Effect of added oxides on the crystallization of  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 14, 77-



- MC MILLAN, P.W., (1982): *Glass - ceramics*. Ed. Academic Press, (2ª edición). New York, London.
- MCCARTHY, J.J.; SCHAMBER, F.H., (1981): Least-Squares fit, with digital filter. A status report. En: *Proceedings of the Workshop on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*. Ed. NBS Special Publications, **604**, 276-296.
- MCKENZIE, R.C., (1970): *Differential thermal analysis*. Vol. 1, Ed. Academic Press, London, New York.
- MORIMOTO, N; et al, (1989): Nomenclatura de Piroxenos. (Subcomité sobre piroxenos. Comisión sobre nombres de Minerales y Minerales nuevos. Asociación Internacional de Mineralogía). *Bol. Soc. Esp. Mineral.*, **12**, 31-48.
- MORLEY, J.G., (1965): Crystallization kinetics in some silicates glasses. Part 2. A study of crystallization kinetics in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . *Glass Technol.*, **6**, 77-
- MORSE, A., (1980): *Basalt and Phase Diagrams*. Springer-Verlag. New York.
- NAGORNYI, A.I.; et al, (1965): Effect of additives on the crystallization of melt of metallurgical slags and rocks. *Steklo i Keramika*, **23**, 3, 9-11.
- PARK, J.S.; SHACKELFORD, J.F.; RINCÓN, J.Ma.; CALLEJAS, P.; VICENTE-MINGARRO, I., (1990): Measurement of residual stress in engineering ceramics by X-ray diffraction. A case study of a Spanish basalt glass-ceramic. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **29**, 6, 419-421.
- PELINO, M.; et al, (1990): Recycling of goethite wastes originated from hydrometallurgical plants for the production of glass-ceramics materials. *I Congreso Internacional de Química de la A.N.Q.U.E.*, 169.
- PÉREZ ARENCIBIA, J.C., (1988): *Aplicaciones cerámicas y petrográficas de materias primas de las Islas Canarias*. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna. Tenerife.
- PÉREZ ARENCIBIA, J.C.; DE LA NUEZ, J., (1989): Estudio de los materiales obtenidos a partir de la fusión de rocas volcánicas sálicas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, -----
- PONTON, C.B., (1987): *The mechanical properties of Glass-Ceramics in the system  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$* . Tesis Doctoral. Dept. of Materials, Royal School of Mines, Imperial College of Science and Technology. London.
- QUERALT I MITJANS, I., (1988): *Dinámica mineral de los procesos de devitrificación en vidrios basálticos*. Tesis Doctoral, Fac. de Geología, Universidad de Barcelona.
- RABINOVICH, E.M., (1964): Influence crystal-chemical similarity on heterogeneous crystallization of glasses. En: *Catalyzed crystallization of glass*. Ed. Consultants Bureau, New York, 21-
- RASCHIN, G.A.; TSCHETVERITKOV, S.D., (1964): Método petroquímico para evaluar materias primas petrográficas. (En ruso). *Izvestia. Rev. Inv. Geol. Prospe.*, **9**, 71-79. (citado en QUERALT, 1988, pp 120-151).
- RINCÓN, J.Ma.; DURAN, A., (1982) a): *Separación de fases en vidrios*. Ed. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Arganda del Rey. Madrid. 97 pp.

- RINCÓN, J.Ma., (1982) b): Estado actual de la microscopía electrónica y del microanálisis de rayos-X en España. Su aplicación a los campos de la cerámica y el vidrio. / *Congreso Iberoamericano de Cerámica y Vidrio*. Ed. SECV, Torremolinos.
- RINCÓN, J.Ma.; GONZÁLEZ, J.Ma., (1983): Separación de fases y cristalización de algunos vidrios del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **22**, 267-
- RINCÓN, J.Ma., (1984): Análisis y microestructura de vidrios romanos de Mérida y Segóbriga. *Revista de Arqueología V*, **43**, 34-39.
- RINCÓN, J.Ma., (1984): *Estudio de nuevos vidrios y materiales vitrocrystalino del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  con posible utilidad en la industria nuclear*. Tesis Doctoral. Ed. U.C.M. nº 149/84. Madrid.
- RINCÓN; J.Ma.; GONZÁLEZ, J.Ma., (1985): Effect of  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{MnO}_2$  additions on the crystallizations and mechanical properties of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  glasses. *J. Mat. Sci. Lett.*, **6**, 1327-
- RINCÓN, J.Ma.; CAPEL, F., (1985): Microstructure behaviour  $K_{IC}$ , factor determination and microstructure analysis of some  $\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$  glass-ceramics material. *Ceramics International*. **11**, 97-102.
- RINCÓN, J.Ma.; GONZÁLEZ-OLIVER, C.J.R.; JAMES, P.F., (1988): Phase separation in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  glasses with additions of  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . *J. Mat. Sci.*, **23**, 2512-
- RINCÓN, J.Ma.; CALLEJAS, P., (1989): Aventurina optical effect produced at the surface of basalt and mica-ambligonite glass-ceramics. *Rivista della Staz-Sper. Vetro.*, **1**, 153-158
- RINCÓN, J.Ma.; CALLEJAS, P.; CAPEL, F., (1989): Fractografía de vidrios y materiales vitrocerámicos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **28**, 4, 257-267.
- RINCÓN, J.Ma., (1990): Analytical electron microscopy as quality control for tiles. *Tiles and Brick International*, **5**, 4, 24-27.
- RINCÓN, J.Ma., (1991): *Glasses and glass-ceramics for nuclear waste management*. Ed. SECV, 2ª edición.
- RINCÓN, J.Ma.; et al, (1991): Obtention of new glasses from metallurgical wastws enriched in iron oxides. En: *Ceramica y Vidrio'91*. Ed. J.Ma. RINCÓN, F. CAPEL, A. CABALLERO; SECV, 45-48.
- RINCÓN, J.Ma., (1992): Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses. Capítulo de revisión en *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **3-4**, 309-357.
- ROGERS, P.S.; WILLIAMSON, J.; JOHNSON, P.E., (1974): United Kingdom Patent 1 462 035.
- ROGERS, P.S.; WILLIAMSON, J.; JOHNSON, P.E., (1975): United Kingdom Patent 3 901 716.
- ROGERS, P.S.; WILLIAMSON, J.; BELL, J.F.; CAMBELL, M., (1984): Erosion resistant glass-ceramics made by direct controlled cooling from the melt. *Proceedings of International Seminar on Energy Conservations in Industry, 3 Application and Technology*. Ed. Commission of the European Communities.

- ROGERS, P.S.; WILLIAMSON, J.; BELL, J.F.; CAMBELL, M., (1986): Ceramic materials from molten blast-furnace slag by direct controlled cooling. *Commission of the European Communities Energy. R & D Programme Energy conservations Informa Final EUR10389EN*, Ed. Commission of the European Communities.
- ROMERO, M.; et al, (1992): Obtention and Microestructure of glass obtained from goethite industrial wastes. *XVI International Congress of Glasses. Madrid*.
- ROUSE, C.G.; TOFFOLI, S.M., (1985): Recristalização e propriedades de un vidro de basalto. *Cerâmica*, **31**, 185, 105-
- ROWLAND, E.G.; JAMES, P.F., (1979) a): Analysis of steady state crystal nucleation in glasses. Part 2. Further comparison between theory and experiment for lithium disilicate glass. *Phys. Chem. Glass*, **20**, 1-
- ROWLAND, E.G.; JAMES, P.F., (1979) b): Analysis of steady state crystal nucleation in glasses. Part 1. Methods of analysis and application to lithium disilicate glass. *Phys. Chem. Glass*, **20**, 1-9
- ROY, R., (1960): Metastable liquid immiscibility and subsolidus nucleation. *J. Amer. Cer. Soc.*, **43**, 12, 670-671
- SCHOLES, S., (1974): Glass-ceramics in USSR. *The glass industry*, **55**, 14-27.
- SCHOLES, S., (1975): Glass-ceramics in USSR. *The glass industry*, **56**, 9-23.
- SHAPOSHNIKOV, A.P.; ZOLOTOV, I.N., (1965): Pipes produced from stone casting. *Steklo i Keramika*, **22**, 3, 1-2.
- SKAPSI, A.S., (1956): A theory of surface tension of solids. I. Application to metals. *Acta Metall.*, **4**, 576-
- SPROULL, J.S.; RINDONE, G.E., (1971): Spontaneous deformations phenomena in partially crystallized glasses. *J. Amer. Cer. Soc.*, **54**, 511-
- STOOKEY, S.D., (1958): History of the development of Pyroceram. *Research Manag.*, **1**, 155-
- SULEIMENOV, S.T.; ABDUVALIEV, T.; SHARAFIEV, M.; TROPINA, L.G., (1966): Investigating Daubabinsk tephrite basalt for making stone casting. *Steklo i Keramika*, **23**, 4, 23-26.
- TAMMAN, G.; HESSE, W., (1926): Die Abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten. *Z. anorg. alleg. chem.*, **156**, 245-257.
- THAKUR, R.L., (1963): Nucleation and controlled crystallization of glass. *Glass. Ceram. Res. Inst. Bull.*, **10**, 2, 51-66.
- THAKUR, R.L.; THIAGARAJAN, S., (1966): Studies in catalyzed crystallization of glasses: a DTA method. *Cent. Glass. Ceram. Res. Inst. Bull.*, **13**, 33.
- THURBER, W.R.; LOWNEY, J.R.; LARRABEE, R.D.; EHRSTEIN, J.R., (1991): Ac impedance method for hihg-resistivity measurements of silicon. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1, 3081-3085.
- TIMMERMANS, C.L., (1981): Description of select transuranic immobilization processes. *Cer. Bull*, **60**, 11, 1235-1240.

- TSVETKOV, A.I., (1945): Reports of All-Union mineralogical Society. Part 74, nº 3. *Akademizdat*, Moscow-Leningrad.
- TURNBULL, D.; COHEN, M.H., (1960): Crystallization kinetics and glass formation. En: *Modern aspects of the vitreous state*, 1, 38-. Ed. J.D. MACKENZIE, Butterworths, London.
- UHLMANN, D.R.; CHALMERS, B., (1965): The energetics of nucleation. *Ind. Eng. Chem.*, 57, 9, 19-31
- UHLMAN, D.R., (1972): A kinetic treatment of glass formation. *J. Non-Crystal Solids*, 7, 337-348.
- UHLMANN, D.R., (1980): Nucleation crystallization and glass formation. *J. Non-Crystal Solids*, 38-39, 693-
- UHLMAN, D.R., (1980): Crystal growth in glass-forming systems a ten year-perspective. A review Nucleation and Crystallization in glasses. En: *Advances in Ceramics*, 4, 80-124. Ed Amer. Cer. Soc., Columbus, Ohio.
- VICENTE-MINGARRO, I.; CALLEJAS, P.; RINCÓN, J.Ma., (1990): Caracterización de basaltos canarios como materia prima para la fabricación de vidrio y materiales vitrocerámicos. En: *Ciencia y Tecnología de materiales Cerámicos y Vitreos. España'89*. Ed. Faenza Editrice Ibérica y Soc. Esp. Ceram. Vidr., Castellón. España.
- VICENTE-MINGARRO, I.; CALLEJAS, P.; RINCÓN, J.Ma., (1991): Microestructura y microanálisis de fases minerales cristalizadas en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias. *Bol. Soc. Esp. Mineral.*, 14, 95-105.
- VICENTE-MINGARRO, I.; CALLEJAS, P.; RINCÓN, J.Ma., (1992): TTT Behaviour and mechanical properties of glass-ceramics from alkali basaltic rocks. *J. of European Soc. (en prensa)*.
- VICENTE-MINGARRO, I.; CALLEJAS, P.; CARDA, J.; SALES, M.; RINCÓN, J.Ma., (1992): TEM/STEM/EDX investigation of glass-ceramics obtained from canarian alkali-basalt. X *European Congress on Electron Microscopy EUREM'92*.
- VICENTE-MINGARRO, I.; CALLEJAS, P.; RINCÓN, J.Ma., (1992): Nucleation and crystallization mechanism of glasses obtained from canarian basaltic rocks. *XVI International Congress of Glasses. Madrid*.
- VICENTE-MINGARRO, I.; RINCÓN, J.Ma.; BOWLES, P.; RAWLINGS, R.D.; ROGERS, P.S., (1992): Viscosity measurements on glasses obtained from alkaline volcanic rocks of the Canary Islands. *Glass Technology*, 33, 2, 49-52.
- VOGEL, W., (1965): *Struktur und kristallisation der gläser*. Veb. Deutcher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- VOGEL, W.C., (1987): Structure and crystallization of glasses. *Verres et Refr.*, 19, 3, 334-338.
- VOLTERRA, V.; COOPER, A.R., (1985): Numerical calculation of induction times for crystallization of glasses. *J. Non-Crystal Solids*, 74, 85-
- WAGSTAFF, F.E., (1969): Crystallization and melting kinetics of cristobalite. *J. Amer. Cer. Soc.*, 52, 650-

Íñigo de Vicente Míngarro, (T.D.)

WEINBERG, M.C., (1992): Time-Temperature-Transformation diagrams with more than one nose. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **75**, 1, 56-61.

WEN, M.Y.; BOWLES, P.J., (1989): Measurement of the viscosity of a high-temperature reference material. (Internal report from Imperial College Of Sciences and Technology and Medice, London).

WEST, A.R.; GLASSES, F.P., (1971): Crystallizations of  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  glasses. En: *Advances in nuclei and crystal in glasses*. Ed The glass division of the Amer. Cer. Soc., Columbus, Ohio.

WILLIAMSON, J.; et al, (1968): Influence of iron oxides on kinetics of crystal-growth in  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses. *J. Iron Steel Inst.*, **206**, 898-903.

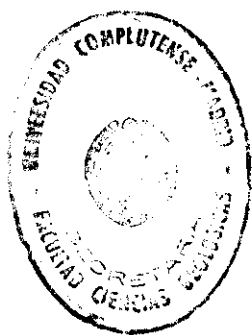
WINTER, A., (1959): Evolution de la viscosité en fonction de la température et de la composition de quelques liquides verrogènes. *Silicates Industriels*, 447-456.

WOODRUFF, P., (1973): *The Solid-Liquid Interface*. Ed. Cambridge Univ. Press., Cambridge.

YODER, H.S.; TILLEY, C.E., (1962): Origin of basalt magmas: An experimental study of natural and syntetic rock system. *Jour. of Petrol.*, **3**, 3, 342-532.

Reunido el Excmo. que suscribe  
en la sesión de ... acordó cali-  
ficar la presente tesis Doctoral  
con la calificación de -  
APTO CON LAUDE POR INANIMIDAD

Madrid, 19 de junio 1992



*[Signature]*

*[Signature]*

*[Signature]*

*[Signature]*

*[Signature]*